

VT-Forschungsbericht 2020-04

Ein effizienter Sektionalansatz zur Modellierung von PAHs und nicht sphärischen Rußpartikeln unter technisch relevanten Verbrennungsbedingungen

Dipl.-Ing. Christian Eberle

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Verbrennungstechnik
Stuttgart



DLR

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt



Herausgeber

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt

**Institut für
Verbrennungstechnik**

Pfaffenwaldring 38-40
70569 Stuttgart

Telefon
Telefax

(0 7 11) 68 62 - 3 08
(0 7 11) 68 62 - 5 78

Als Manuskript gedruckt.
Abdruck oder sonstige Verwendung
nur nach Absprache mit dem Institut gestattet

D93, Stuttgart

Ein effizienter Sektionalansatz zur Modellierung von PAHs und nicht sphärischen Rußpartikeln unter technisch relevanten Verbrennungsbedingungen

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Christian Eberle

aus Friedrichshafen

Hauptberichter:	apl. Prof. Dr.-Ing. Peter Gerlinger
Mitberichter:	Prof. Dr. Andreas Kronenburg
Mitberichter:	Prof. Dr. Uwe Riedel

Tag der mündlichen Prüfung	09. Oktober 2019
----------------------------	------------------

Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt
Universität Stuttgart

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Institut für Verbrennungstechnik in der Abteilung Numerische Simulation des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Stuttgart.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Institutsleiter Herr Prof. Dr.-Ing. Manfred Aigner und meinem damaligen Abteilungsleiter Herr Dr.-Ing. habil Berthold Noll für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Für die Übernahme des Mitberichts danke ich den Herren Prof. Dr. Andreas Kronenburg und Prof. Dr. Uwe Riedel.

Mein besonderer Dank gilt meinem Hauptberichter Herrn apl. Prof. Dr.-Ing. Peter Gerlinger. Seine außerordentlich kompetente Betreuung hat mein wissenschaftliches Arbeiten nachhaltig geprägt und das Verständnis für viele Fragestellungen der numerischen Simulation erst ermöglicht. Ich möchte mich herzlich für das entgegengebrachte Vertrauen und die Wertschätzung meiner Arbeit bedanken.

Ausdrückliche Erwähnung verdienen auch meine Kolleginnen und Kollegen am Institut für Verbrennungstechnik. Das angenehme Arbeitsumfeld und die fachlichen Diskussionen werden mir stets positiv in Erinnerung bleiben. Explizit möchte ich an dieser Stelle Alexander Steinbach, Andreas Fiolitakis, Christopher Edelmann, Cornelia Ban, Georg Eckel, Elizaveta Ivanova, Klaus-Peter Geigle, Markus Köhler, Martin Grader, Massimiliano Di Domenico, Michel Lourier, Thomas Blacha, und Zhiyao Yin erwähnen.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie, vor allem bei meiner Frau Andrea, für den Rückhalt und die Unterstützung bei der Verwirklichung meiner Ziele.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	7
Kurzfassung	15
Abstract	17
1 Einleitung	19
1.1 Motivation	19
1.2 Rußberechnung in Gasturbinenbrennkammern	20
1.3 Rußvorläufer und Nukleation	21
1.4 Rußmodellierung	23
1.5 Zielsetzung	25
2 Grundgleichungen und numerisches Verfahren	26
2.1 Diffusive Flüsse	27
2.2 Thermodynamik	28
2.3 Wärmestrahlung	29
2.4 Chemischer Quellterm	31
2.5 Numerisches Verfahren	32
3 Turbulente Verbrennung	34
3.1 Räumliche Filterung	35
3.2 Gefilterte Bilanzgleichungen	37
3.3 Strömungsmechanische Feinstruktur	38
3.4 Skalare Feinstrukturvarianz	40
3.5 Testfilterung	43
3.6 Thermo-Chemische Feinstruktur	44
3.7 Qualität einer LES	53

4 PAH- und Rußmodellierung	55
4.1 Gasphasenchemie	55
4.2 Aerosoldynamik	57
4.3 PAH Modell	60
4.4 Rußmodell	65
5 Validierung	87
5.1 Laminare Vormischflammen	88
5.2 Rußertrag nach Verdichtungsstößen	95
5.3 Vorhersage von Rußgrößenverteilungen	102
5.4 Laminare Diffusionsflammen	110
5.5 Partiiell-vorgemischte Flammen	119
6 Rußende turbulente Strahlflamme	130
6.1 Numerisches Modell	131
6.2 Momentane Flammenstruktur	132
6.3 Skalare Mischung und Flammenstruktur	135
6.4 Rußverteilung	136
7 Modellbrennkammer	148
7.1 Versuchsaufbau	149
7.2 Numerisches Modell	151
7.3 Strömungsfeld	153
7.4 Flammenstruktur	156
7.5 Rußverteilung	157
8 Zusammenfassung	175
9 Ausblick	178
Literaturverzeichnis	181

Nomenklatur

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Dimension
a, b	Konstanten	
a_{Y_s}, b_{Y_s}	Parameter der Rußfeinstruktur-PDF	-
$a_{j,\alpha}^*$	j -ter NASA-Koeffizient der Komponente α	J/mol
a_j	j -ter NASA-Koeffizient des Gemischs	J/kg
BIN	Platzhalter für SOOT, PAH oder PAH*	-
c_p	spezifische Wärmeleitfähigkeit bei konstantem Druck	J/(kg K)
c_{th}	Koeffizient der Thermophorese	-
$c_{\sigma\phi}$	SSM-Konstante von ϕ	-
C_α	Stoffmengenkonzentration der Komponente α	mol/m ³
C_{cun}	Cunningham Slip Korrektur	-
C_S	Smagorinsky-Konstante	-
C_w	WALE-Konstante	-
d	Durchmesser	m
d_c	Kollisionsdurchmesser	m
d_{crit}	kritischer Teilchendurchmesser	m
d_p	Primärteilchendurchmesser	m
d_A	Größe eines aromatischen Rings	m
D_f	fraktale Dimension	-
$D_{\alpha\beta}$	Diffusionskoeffizient der Komponente α relativ zur Komp. β	m ² /s
D_ϕ	Diffusionskoeffizient von ϕ	
f	Frequenz	Hz
f_v	Rußvolumenbruch	-
\mathbf{F}_ϕ	Flussvektor von ϕ	
$F_{\phi i}$	Komponente von \mathbf{F}_ϕ	
\mathcal{F}	Summenformel der Komponente α	-
g_i	Gravitationskonstante in x_i -Richtung	m/s ²
\mathcal{G}	Filterfunktion	

h	spezifische Enthalpie	J/kg
\mathbf{J}	Verbrennungs-Jakobi Matrix	
k	Geschwindigkeitskoeffizient einer Reaktion	
k	turbulente kinetische Energie	m^2/s^2
k	Wellenzahl	m^{-1}
k_0	Vorfaktor der Arrheniusgleichung	
k_b	Boltzmann-Konstante ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K)	J/K
k_g	fraktaler Vorfaktor, Lakunarität	-
k_{sgs}	nicht aufgelöste turbulente kinetische Energie	m^2/s^2
L	Länge	m
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
M_α	Molmasse der Komponente α	kg/mol
$\mathcal{M}_{\text{Ruß}}$	Menge der Rußklassen	-
n	Partikelzahl	-
n	Zeitschrittindex	-
n_α	Parameter	-
n_p	Anzahl an Primärteilchen pro Aggregat	-
n_C	Anzahl von Kohlenstoffatomen	-
N	Anzahl	-
N_a	Avogadro-Konstante $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	mol^{-1}
N_p	Primärteilchendichte	$1/\text{m}^3$
N_A	Aggregatdichte	$1/\text{m}^3$
N_{gas}	Anzahl gasförmiger Komponenten	-
N_k	Anzahl aller Komponenten (Gas, PAHs und Ruß)	-
N_r	Anzahl der chemischen Reaktionen	-
N_N	Anzahl der Nachbarzellen	-
O', O''	Reaktionsordnung Edukts, Produkt	-
$\mathcal{O}_{s,r}$	Summe der Reaktionsordnungen von Rußklassen	-
p	Druck	N/m^2
p^*	Pseudodruck	N/m^2
p_r	Komponentenproduktionsterm der Reaktion r	
$p_{s,r}$	Komponentenproduktionsterm der Rußreaktion r	
p_{ref}	Referenzdruck für thermodynamische Größen	N/m^2
p_α	Partialdruck der Komponente α	N/m^2
P_g	globale thermische Leistung	W

P_ϕ	PDF von ϕ	
PAH_i	PAH-Klasse i	-
PAH_i^*	PAH-Radikal i	-
r_{tke}	Anteil an aufgelöster turbulenter kinetischer Energie	-
r_T	Anteil an aufgelöster Temperaturvarianz	-
r_μ	Verhältnis von turbulenter zu molekularer Viskosität	-
r_χ	Verhältnis von reaktiven zu C-H Stellen	-
R_{gyr}	Gyrationsradius	m
R_i	spezifische Gaskonstante	J/(kg K)
\mathcal{R}	universelle Gaskonstante	J/(mol K)
s_L	Laminare Flammengeschwindigkeit	m/s
s_T	Turbulente Brenngeschwindigkeit	m/s
S_{ij}	Element des Scherratentensors	1/s
SOOT_i	Rußklasse i	-
SOOT_i^*	Rußradikal i	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T_0	Bezugstemperatur	K
T_a	Aktivierungstemperatur in der Arrheniusgleichung	K
T_a	thermisches Alter	K s
$T_{\alpha,\text{max}}$	Parameter	K
u	Axialgeschwindigkeit	m/s
u_i	Geschwindigkeitskomponente in x_i -Richtung	m/s
\bar{u}_{jet}	mittlere Strahlgeschwindigkeit	m/s
v	Radialgeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
w	Tangentialgeschwindigkeit	m/s
x_i, \mathbf{x}	kartesische Koordinate, Koordinatenvektor	m
x_M	Skalierungsfaktor der Rußklassen	-
X_α	Molenbruch der Komponente α	-
Y_α	Massenbruch der Komponente α	-
$Y_{s,\alpha}$	Massenbruch der Rußklasse α	-
\mathbf{Y}	Vektor der Komponentenmassenbrüche	-
\mathbf{Y}_s	Vektor der Rußmassenbrüche	-
$Y_{s,\alpha}^0, Y_{s,\alpha}^*$	Positionen der Rußfeinstruktur-PDF	-

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Dimension
α	sterischer Faktor der Rußoberflächenchemie	-
β	Temperaturexponent in der Arrheniusgleichung	-
β	Stoßfrequenz	m^3/s
$\hat{\beta}$	normierte Stoßfrequenz	-
β_{cor}	Korrekturfunktion	-
γ	Stoßeffizienz	-
δ	Dirac'sche Delta-Funktion	-
δ_{ij}	Kronecker Delta	-
Δ	Filterweite	m
$\Delta h_{f,\alpha}^0$	Standardbildungsenthalpie der Komponente α	J/kg
ϵ, ϵ^*	Strahlungskoeffizienten	1/m
ζ	Wichtungsfaktor bei der Testfilterung	-
η	Kolmogorov-Länge	m
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
λ_B	Batchelor-Länge	m
λ_p	Widerstandsbeiwert	-
μ	reduzierte Masse	kg
μ	dynamische Viskosität	kg/(m s)
μ_t	turbulente Viskosität	kg/(m s)
μ_1	Erstes Größenmoment der PSD	-
ν', ν''	Stöchiometriekoeffizient Edukt, Produkt	-
ξ, ξ_{st}	Mischungsbruch, stöchiometrischer Mischungsbruch	-
ξ	Nichtkugelförmigkeit	-
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	geometrischer Wirkungsquerschnitt	m ²
σ_S	Stefan-Boltzmann-Konstante ($= 5,669 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$)	W/(m ² K ⁴)
σ_ϕ	Feinstrukturvarianz von ϕ	
τ_{ij}	Element des Schubspannungstensors	kg/(m s ²)
τ_{12}	Feinstrukturkorrelation von ϕ_1 und ϕ_2	
ϕ	Äquivalenzverhältnis	-
ϕ_p	Äquivalenzverhältnis der Primärzone	-
ϕ_g	globales Äquivalenzverhältnis	-
ϕ	generischer Skalar	

Φ	thermo-chemischer Variablenvektor	
Φ_v	radial integrierter Rußvolumenbruch	m^2
χ_{agg}	Aggregationsfaktor	-
χ_ϕ	Dissipationsrate von ϕ	
χ^*	Dichte der reaktive Stellen an der Rußoberfläche	$1/\text{m}^2$
$\chi_{\text{C-H}}$	Dichte der C-H Stellen an der Rußoberfläche	$1/\text{m}^2$
ω_h	Wärmestrahlungsquellterm	$\text{J}/(\text{m}^3 \text{ s})$
ω_α	chemischer Quellterm von α	$\text{kg}/(\text{m}^3 \text{ s})$
ω^{R}	reaktionsspezifischer chemischer Quellterm	$\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$
ω_ϕ	Quellterm einer Größe ϕ	
ω	Vektor der thermo-chemischen Quellterme	

Indizes und Akzente

Symbol	Bedeutung
ϕ_{avg}	zeitlicher Mittelwert von ϕ
ϕ_{max}	Maximalwert von ϕ
ϕ_{min}	Maximalwert von ϕ
ϕ_r	Index der chemischen Reaktion r
ϕ_s	Index zur Kennzeichnung rußspezifischer Größen
ϕ_{sgs}	Feinstrukturvariable
$\phi_{i,j,k}$	Indizes der Koordinatenrichtungen
ϕ_{res}	aufgelöste Variable
ϕ_{rms}	Standardabweichung von ϕ
$\phi_{\alpha,\beta,\gamma}$	Komponentenindizes
$\overline{\phi}$	gefilterte Variable
$\tilde{\phi}$	Favre-gefilterte Variable
$\hat{\phi}$	Test-gefilterte Variable
$\langle \tilde{\phi} \rangle$	Zeitlicher Mittelwert von $\tilde{\phi}$
ϕ'	Schwankungsgröße bei Reynolds-Filterung $\phi = \overline{\phi} + \phi'$
ϕ''	Schwankungsgröße bei Favre-Filterung $\phi = \tilde{\phi} + \phi''$
$\tilde{\phi}'$	Schwankungsgröße bei zeitlicher Mittelung $\tilde{\phi} = \langle \tilde{\phi} \rangle + \tilde{\phi}'$
$\hat{\phi}$	Variable im Zustandsraum
Φ^d	spurfreier (deviatorischer) Tensor
$ \Phi $	Frobenius Norm des Tensors Φ
$[\text{H}_2\text{O}]$	molare Konzentration von H_2O

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bedeutung
Pr_t	turbulente Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sc_t	turbulente Schmidt-Zahl
u^+	dimensionslose Geschwindigkeit
y^+	dimensionsloser Wandabstand

Abkürzungen

A4	Pyren
APDF	Angenommene-PDF
ATF	Artificially Thickened Flame (Model)
BAPYR	Benzo(a)pyren
BAPYR*S	2-Benzo(a)pyrenyl
BGHIF	Benzo(ghi)fluoranthren
BP	Betriebspunkt
BSGS	Bi-Conjugate Gradient Stabilized Method
CAEP	Committee on Aviation Environmental Protection
CFD	Computational Fluid Dynamics (numerische Strömungsmechanik)
CMC	Conditional Moment Closure
CPU	Central Processing Unit
DLCA	Diffusion Limited Cluster Aggregation
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMA	Differential Mobility Analyzer
DNS	Direkte Numerische Simulation
FGMRES	Flexible Generalized Minimal Residual Method
FPV	Flamelet/Progress Variable (Model)
FRC	Finite-Raten-Chemie
FoV	Field of View
GC-MS	Gaschromatographie/Massenspektroskopie
HACA	H-Atom Abstraktion Acetylen-Addition

HMOM	Hybrid Method of Moments
IRZ	Inner Recirculation Zone
ISF	International Sooting Flame Workshop
LEM	Linear Eddy Model
LES	Large Eddy Simulation (Grobstruktursimulation)
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LII	Laserinduzierte Inkandeszenz
NASA	National Aeronautics and Space Administration
ORZ	Outer Recirculation Zone
ppb	Parts per Billion
ppm	Parts per Million
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon(s)
PDF	Probability Density Function
PFR	Plug-Flow Reactor
PIV	Particle Image Velocimetry
PLIF	Planar-LIF
PSD	Particle Size Distribution
PVC	Precessing Vortex Core
QLC	Quasi-Laminare Chemie
RANS	Reynolds Averaged Navier Stokes (Simulation)
RFPV	Radiation/Flamelet Progress Variable (Model)
RLCA	Reaction Limited Cluster Aggregation
SIMPLE	Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations
SoC	Sum of Correlation
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SPAMM	Simultaneous Particle and Molecule Modeling
SSM	Scale Similarity Model
SV-CARS	Shifted Vibrational Coherent Anti-Stokes Raman Spektroskopie
TCI	Turbulenz-Chemie-Interaktion
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
THETA	Turbulent Heat Release Extension of the TAU Code
Tlaf	Two-Line Atomic Fluorescence
TRI	Turbulenz-Ruß-Interaktion
TPDF	Transportierte-PDF
TSI	Turbulenz-Strahlungs-Interaktion
URANS	Unsteady-RANS

UV	Ultraviolett
WALE	Wall-Adapting Local Eddy Viscosity (Model)
WSR	Well-Stirred Reactor

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines effizienten Modells zur Berechnung der Rußmorphologie für numerische Verbrennungssimulationen. Das Modell wurde in den Verbrennungscode THETA implementiert, anhand idealisierter Validierungstestfälle validiert und für Grobstruktursimulationen einer halbtechnischen Brennkammer verwendet.

Ruß als unerwünschtes Verbrennungsnebenprodukt hat im Kontext der Feinstaubproblematik gegenwärtig eine hohe Bedeutung. Dass experimentelle Rußuntersuchungen bei technischen Verbrennungssystemen häufig nicht oder nur eingeschränkt anwendbar sind, erklärt die hohe Relevanz der Verbrennungssimulation zur Vorausberechnung von Rußemissionen. Infolge der partikelgrößenabhängigen Toxizität von Feinstaub (und Schadstoffnormen die diesen Sachverhalt entsprechend berücksichtigen) sind dazu Rußmodelle erforderlich, die die Rußgrößenverteilung (PSD) auflösen. Sektionalansätze, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden, fallen in diese Kategorie.

Eine zentrale Komponente des Verbrennungscodes THETA ist das Finite-Raten-Chemie Modell welches durch simultane Lösung der skalaren Bilanzgleichungen eine vollständige Kopplung von Ruß und dem thermo-chemischen Zustand der Gasphase gewährleistet. Ein Reaktionsmechanismus mit 43 Komponenten und 304 Reaktionen beschreibt die Pyrolyse und die Oxidation von kleinen Kohlenwasserstoffen wie Ethylen sowie die Bildung kleiner Aromaten (Benzol und Toluol). Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) werden durch einen in der vorliegenden Arbeit entwickelten Sektionalansatz mit drei Massenklassen beschrieben, der zwischen PAH-Radikalen und PAH-Molekülen unterscheidet und sich durch eine reversible PAH-Chemie auszeichnet. Simulationen laminarer Vormischflammen demonstrieren, dass diese Modellkomplexität erforderlich ist, um realistische PAH-Größenverteilungen und folglich korrekte Nukleationsraten zu erhalten. Für eine genaue Berechnung der Rußmorphologie ist letzteres von entscheidender Bedeutung, da eine zu starke Rußnukleation im Vergleich zu experimentellen Daten eine zu hohe Teilchendichte und einen zu kleinen mittleren Teilchendurchmesser bewirkt. Ferner beschreibt das PAH-Modell die Instabilität von PAHs bei hohen Temperaturen genau und ist dadurch für Verbrennungssysteme die mit vorgeheizter Luft betrieben werden anwendbar.

Das Rußaerosol wird durch einen Sektionalansatz mit logarithmisch skalierten Massenklassen diskretisiert. Schwerpunkte dieser Arbeit waren diesbezüglich die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Beschreibung von fraktalen Rußaggregaten sowie die Implementierung temperaturabhängiger Korrekturfunktionen zur Skalierung der Rußoberflächenreaktivität. Beide Modellerweiterungen trugen dazu bei, dass die Transition von einer nicht rauchenden zu einer rauchenden Diffusionsflamme korrekt abgebildet werden konnte. Ferner zeigte sich, dass die Berücksichtigung von Rußaggregaten insbesondere bei stark rußender Verbrennung wichtig ist, da Modelle mit sphärischen Rußteilchen dort häufig zu große Primärpartikel und damit eine zu kleine Rußoberfläche bewirken. Neben einer genauen Vorhersage der Rußmorphologie erzielt das Modell eine sehr gute Übereinstimmung zu gemessenen Temperaturen sowie zu gemessenen OH-, Benzol- und C₂H₂-Massenbrüchen.

Turbulente Verbrennung wird in dieser Arbeit mit Grobstruktursimulationen (LES, *large eddy simulation*) untersucht. Bei der LES erfolgt eine Trennung zwischen groben Strukturen, die durch das Rechengitter aufgelöst werden, und feinen Strukturen, die modelliert werden. Dabei stellt die Modellierung der nicht aufgelösten Turbulenz-Chemie-Interaktion eine der größten Herausforderungen der Verbrennungssimulation dar und erfolgt in der vorliegenden Arbeit durch angenommene Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (APDF). Zur Beschreibung des intermittenten Charakters der Rußfeinstrukturodynamik wurde eine bimodale APDF implementiert. Die Validierung dieses LES-Verfahrens geschieht anhand einer abgehobenen, turbulenten, rußenden Strahlflamme. Im Vergleich zu RANS-Ergebnissen aus der Literatur ermöglicht die LES eine genauere Vorausberechnung der turbulenten Mischung. Es liegt eine gute Übereinstimmung zu gemessenen Geschwindigkeiten und Temperaturen vor und die Qualität der Rußvorhersage ist über dem Stand der Technik. Die Berücksichtigung von Rußaggregaten bewirkt eine gute Übereinstimmung zu gemessenen Teilchendurchmessern, was ein Indiz für eine korrekte Beschreibung der Rußmorphologie ist.

Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen wurde das validierte LES-Modell zur Untersuchung einer Modellbrennkammer unter rußenden Betriebsbedingungen verwendet. Berechnete Geschwindigkeiten, Temperaturen sowie die Frequenz der dominanten hydrodynamischen Instabilität weisen eine gute Übereinstimmung zu den Messwerten auf. Der Rußvolumenbruch in der Primärzone sowie der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Rußverteilung werden vergleichbar genau vorhergesagt, jedoch treten diesbezüglich weiter stromab deutliche Unterschiede zwischen LES und Experiment auf. Detailuntersuchungen untermauern die Plausibilität der LES-Ergebnisse unter diesen extrem anspruchsvollen Verbrennungsbedingungen, welche sich durch Äquivalenzverhältnisse nahe der Rußgrenze und eine hohe Disparität zwischen momentanen und mittleren Rußvolumenbrüchen auszeichnen.

Abstract

The present work is about an efficient sectional model for predictions of the soot morphology in computational fluid dynamics (CFD) simulations. The model has been implemented in the CFD combustion code THETA, validated against several idealized lab-scale experiments and applied to large eddy simulations (LES) of a semi-technical combustor.

Resulting from the incomplete combustion of hydrocarbons, soot emissions are currently of high relevance in the context of particulate matter pollution. As experimental techniques are often not or only in a limited way applicable to technical combustion systems, soot CFD simulations are important to deepen the understanding of soot evolution under such conditions. Since the toxicity of particulates depends on the particle diameter (and since legislative regulations start to take this into account), it is beneficial for soot models to resolve the particle size distribution (PSD). Sectional approaches, which are the topic of the present work, belong to this class of models.

Using a finite-rate chemistry model with a simultaneous solution of all species equations ensures a full coupling of soot and the thermo-chemical state of the gas phase. A reaction mechanism with 43 species and 304 reactions is used to describe the pyrolysis and oxidation of small hydrocarbons such as ethylene as well as the formation of small aromatic species like benzene or toluene. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are described by a newly developed sectional approach which distinguishes PAH radicals from PAH molecules and features a reversible PAH chemistry. Laminar premixed flame simulations demonstrate that such a model complexity is necessary to obtain realistic PAH size distributions and consequently correct nucleation rates. Comparing calculated and measured particle size distributions (PSDs) shows that the latter is particularly important for accurate predictions of the soot morphology as a too strong soot nucleation yields a too high particle number density at a too small mean particle diameter. The PAH model describes the instability of PAHs at high temperatures well which is an important feature for the simulation of technical combustion systems as they are often operated with preheated air.

The soot aerosol is described by a sectional approach with logarithmically scaled mass classes. Regarding soot, the focus of the present work is the development of a novel approach

to describe the evolution of fractal soot aggregates and the implementation of temperature dependent scaling functions for the soot surface reactivity. Both developments were necessary to correctly predict the transition from a non-smoking to a smoking diffusion flame. Furthermore, soot aggregates proved to be important in particular at heavily sooting conditions as models with purely spherical soot particles often predict too few particles resulting in an underprediction of the soot surface. Besides accurate predictions of the soot morphology, a very good agreement to measured temperatures as well as species mass fractions (OH, benzene, C_2H_2) is obtained.

Turbulent combustion problems are investigated by large eddy simulations (LES). The idea of LES is to separate large turbulent structures which are resolved by the CFD grid from small structures which require modelling. In this context, the description of subgrid scale turbulence-chemistry interaction is one of the major challenges in combustion modelling. In the present work this is done by assumed probability density functions (APDF). A bimodal APDF has been implemented to approximate the intermittent nature of soot subfilter dynamics. The validation of this LES model has been achieved using a lifted, turbulent, sooting jet flame. Compared to RANS results from the literature, the prediction of turbulent mixing in the pre-flame region was improved. Velocities and temperatures agree well with experimental data and the quality of the soot prediction outperforms the state of the art. Taking fractal soot aggregates into account yields a good agreement to measured particle diameters, which indicates a correct description of the soot morphology.

The validated LES model has then been applied to an aero engine model combustor at sooting operating conditions. Calculated velocities, temperatures and the frequency of the dominant hydrodynamic instability agree well with experimental data. The soot volume fraction in the primary combustion zone as well as the influence of the equivalence ratio on the soot distribution are accurately predicted. However, further downstream there are notable differences between LES and the experiment concerning the soot volume fraction. Further analysis supports the plausibility of the LES results and the combustion conditions were found to be very challenging as they feature equivalence ratios close to the sooting limit and a high disparity between instantaneous and time-averaged soot volume fractions.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Ruß ist ein schwarzer Feststoff der zum Großteil aus Kohlenstoffatomen besteht und häufig in Form von zu kettenförmigen Aggregaten zusammengelagerten Nanopartikeln auftritt. Unter dem Begriff Ruß sind gezielt hergestellter Industrieruß (*carbon black*) sowie das gesundheitsschädliche Nebenprodukt von Verbrennungsprozessen (*soot*) zusammengefasst [59]. Der Gesamtverbrauch an Industrieruß im Jahr 2015 betrug etwa 13,9 Millionen Tonnen [30], wovon der Großteil als Füllstoff zur Herstellung von Fahrzeugreifen eingesetzt wurde. Ruß mit weitverzweigten Aggregaten ist elektrisch leitfähig und wird als Rohstoff für Elektrodenmaterial verwendet [255]. Besonders feinkörniger Ruß eignet sich als Schwarzpigment für Druckfarben, Tuschen, Lacke und zur Einfärbung von Kunststoffen [222].

Demgegenüber stehen Rußemissionen, die als unerwünschtes Nebenprodukt von Verbrennungsprozessen einen erwiesenermaßen schädlichen Einfluss auf Gesundheit, Umwelt und Klima haben [133, 140, 205, 206]. Ein aktuelles Beispiel dafür ist die Feinstaubproblematik in Stuttgart und anderen Ballungsräumen, welche teilweise auf die Rußemissionen von Verbrennungsmotoren zurückzuführen ist [79]. Da die Toxizität von Feinstaub unter anderem von der Partikelgröße abhängt [79], wird in aktuellen Abgasnormen, wie der EURO 6 Norm für Kraftfahrzeuge, neben der maximalen Partikelmasse auch die maximale Partikelanzahl reguliert. In der zivilen Luftfahrt werden ähnliche legislative Verschärfungen erwartet [4]. Bei der Entwicklung zukünftiger Flugzeugtriebwerke und Verbrennungsmotoren ist die emittierte Rußmasse bzw. die Schwärzungszahl (*smoke number*) als Zielgröße somit nicht mehr hinreichend, sondern es werden experimentelle Verfahren und numerische Modelle benötigt, welche die Rußgrößenverteilung möglichst genau wiedergeben. Weil Ruß durch seinen hohen Wärmestrahlungskoeffizienten in Verbrennungssystemen zu einer lokal erhöhten Wandwärmelastung beitragen kann [196], können bei der Auslegung von thermisch hoch beanspruchten Brennkammerkomponenten Kenntnisse über die lokalen Rußkonzentrationen von großem Nutzen sein.

Da detaillierte experimentelle Untersuchungen einen optischen Zugang zur Flamme benö-

tigen, welcher in praktischen Anwendungen häufig nicht oder nur eingeschränkt realisierbar ist, und da sich insbesondere bei Flugzeugtriebwerken die realen Randbedingungen nur mit sehr hohem Aufwand auf einem Prüfstand nachbilden lassen, ist die numerische Verbrennungssimulation eine vielversprechende Methode, um technische Verbrennungssysteme weiter zu optimieren. Dreidimensionale, zeitaufgelöste CFD-Simulationen (*computational fluid dynamics*, numerische Strömungsmechanik) ermöglichen einen umfassenden Einblick in das reaktive Strömungsfeld und im Gegensatz zum Experiment sind bei CFD-Simulationen alle relevanten Variablen und teilweise auch Korrelationen zugänglich. Die numerische Simulation ergänzt somit in sinnvoller Weise die experimentellen Techniken und es werden detailliertere Analysen ermöglicht, die nicht zuletzt dazu beitragen, das grundsätzliche Verständnis von Verbrennungsprozessen zu vertiefen.

1.2 Rußberechnung in Gasturbinenbrennkammern

Ruß-CFD-Simulationen der Gasturbinenverbrennung sind ein besonders anspruchsvolles Forschungsgebiet. Auf der einen Seite induzieren die komplexen Geometrien hohe Rechenkosten, da in vielen Fällen Rechengitter mit mehreren Millionen Punkten benötigt werden, um eine hinreichend genaue räumliche Auflösung zu erzielen [69, 70]. Um unter diesen Umständen praktikable Rechenzeiten zu ermöglichen, muss das Rußmodell effizient sein und kann daher nur die wichtigsten Pfade der Rußchemie mit so wenig Variablen wie möglich beschreiben. Auf der anderen Seite ist technische Verbrennung meist sehr komplex, da Effekte wie Turbulenz, partielle Vormischung und Sekundärlufteindüsung zu räumlich und zeitlich variablen Verbrennungsbedingungen führen können. Ein Rußmodell für solche Anwendungen muss also nicht nur effizient sondern auch allgemeingültig und somit für die unterschiedlichsten Verbrennungsbedingungen validiert sein.

Bei bisher veröffentlichten Ruß-CFD-Simulationen von Triebwerksbrennkammern [22, 66, 163, 190] war eine umfassende Validierung unter realitätsnahen Bedingungen nicht möglich, da lediglich Messungen der Schwärzungszahl am Brennkammeraustritt vorlagen. Detaillierte experimentelle Datensätze sind meist nur für idealisierte Testfälle wie laminare Flammen [7, 81, 98, 178, 235, 242, 269, 295] oder turbulente Strahlflammen [112, 155, 221] verfügbar. Solche Flammen sind vergleichsweise einfach zu betreiben und bieten einen exzellenten optischen Zugang. Sie sind jedoch nur eingeschränkt repräsentativ für die reale technische Anwendung.

Um diese Lücke zwischen idealisiertem Validierungsexperiment und technischer Anwendung zu verkleinern, führten Geigle et al. [94, 95, 96, 97] umfangreiche Messungen an einer halbtechnischen Modellbrennkammer durch. Im Gegensatz zur realen Anwendung liegen dort wohl definierte Randbedingungen vor. Das wurde unter anderem durch die Verwendung von

gasförmigem Brennstoff (Ethylen) und der separaten Regelung der Luftströme erzielt. Auf der anderen Seite bildet die eingeschlossene Drallströmung technisch relevante Aspekte wie turbulente Verbrennung bei erhöhtem Druck, partielle Vormischung und Sekundärluftzufuhr ab. Der Modellbrenner ist ein vom International Sooting Flame (ISF) Workshop empfohlener Validierungstestfall und wird in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 7 behandelt.

1.3 Rußvorläufer und Nukleation

Einer der am wenigsten verstandenen Prozesse der Rußchemie ist der Übergang von gasförmigen Rußvorläufern zu den kleinsten Rußpartikeln. Dieser Prozess wird häufig als (Ruß-) Nukleation bzw. Keimbildung bezeichnet. In einem frühen Modell von Leung et al. [165] wurden die Nukleationsraten direkt an die Acetylenkonzentration (C_2H_2) gekoppelt. Da dieser Ansatz sehr effizient ist, wird er auch heutzutage häufig für Simulationen von komplexen Verbrennungssystemen wie turbulenten Strahlflammen [160, 182], Gasturbinenbrennkammern [163] oder Dieselmotoren [24] verwendet. Zwar bestätigt eine kürzlich veröffentlichte Studie von Roy und Haworth [233], dass mit solchen Nukleationsmodellen prinzipiell gute Rußvorhersagen möglich sind, allerdings zeigten McKinnon und Howard [179], dass eine rein C_2H_2 -basierte Rußnukleation zu langsam sein kann. Außerdem deutet die starke Abnahme der PAH-Konzentration (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) in Gebieten einsetzender Rußbildung auf eine Korrelation zwischen PAHs und Rußnukleation hin [10, 18, 37, 109, 179].

Diese Erkenntnisse führten zur Entwicklung detaillierterer Modelle, die die langsame PAH-Chemie berücksichtigen. Dazu wird die Rußnukleation durch PAH-Dimerisation beschrieben, wobei entweder ein einzelnes PAH-Molekül, häufig wird Pyren verwendet [15, 62], oder ein Ensemble von PAH-Molekülen [147, 247] zur Keimbildung beitragen. Da die Anzahl der PAHs mit ähnlicher Masse sowie die Anzahl der Isomere mit steigender molarer Masse schnell zunehmen [228], wurden Lumping-Techniken entwickelt, bei denen PAHs ab einer gewissen Größe nicht mehr separat sondern in Gruppen zusammengefasst betrachtet werden [86, 228]. Bei diesen sektionalen PAH-Modellen findet häufig eine Unterscheidung zwischen PAH-Molekülen und PAH-Radikalen statt. Zusätzlich wurde in kürzlich veröffentlichten Modellen [47, 237] eine Diskretisierung für das H/C-Verhältnis der PAHs eingeführt, um zwischen unterschiedlichen PAH-Molekülstrukturen zu unterscheiden. Ein Beispiel dafür ist das Modell von D’Anna et al. [47] bei dem PAHs mit einer molaren Masse von $M > 300$ g/mol durch 25 Massenklassen mit jeweils 5 H/C-Unterklassen beschrieben werden. In Summe sind in diesem Modell 125 (5 H/C-Klassen \times 25 Massenklassen) Transportgleichungen für PAH-Moleküle und weitere 125 Transportgleichungen für die zugehörigen PAH-Radikale zu lösen. Eaves et al. [63]

und Veshkini et al. [271] entwickelten Modelle mit reversibler Rußnukleation und reversibler PAH-Kondensation, wodurch die entsprechenden freien Modellkonstanten entfallen. Allerdings erfordert die Berechnung der Rückreaktionsraten zusätzliche Transportgleichungen für die PAH-Konzentration auf der Rußoberfläche.

Die hohen Rechenkosten dieser komplexen Modelle führten zu Modellvereinfachungen, um die PAH-Chemie auch bei der CFD-Simulation von turbulenten rußenden Flammen berücksichtigen zu können. Ein häufig dazu verwendeter Ansatz sind Flameletmodelle, bei denen der thermochemische Zustand vorab anhand von idealisierten Flammen (häufig laminare, 1D-Gegenstromdiffusionsflammen) berechnet und in niedrigdimensionalen Tabellen gespeichert wird. Dadurch werden während der Simulation nur wenige Transportgleichungen zur Beschreibung der Verbrennung benötigt. Pitsch et al. [210] schlugen ein Lagrange'sches stationäres Flameletmodell, bei dem während der Simulation Gleichungen für die Gasphasenchemie bis zu Pyren, für das weitere planare PAH-Wachstum und für zwei Rußmomente im Mischungsbruchraum gelöst werden, vor. In einer späteren Arbeit verwendeten Mueller und Pitsch [192] ein stationäres Flamelet/Fortschrittsvariablen-Modell (FPV, *flamelet/progress variable*) [207] für Grobstruktursimulationen (LES, *large eddy simulation*) [252] einer rußenden, turbulenten Strahlflamme. Da erhebliche Unterschiede zwischen den tatsächlichen PAH-Massenbrüchen und einer stationären Flameletlösung vorliegen können [17], implementierten Mueller und Pitsch [192] eine zusätzliche PAH-Transportgleichung, um die langsame PAH-Chemie zu berücksichtigen. Das PAH-Flameletmodell von Xuan und Blanquart [285] beinhaltet eine Mehrschritt-PAH-Chemie durch Einführen von Transportgleichungen für Benzol und Naphthalin. Während die Modelle [192] und [285] die langsamen Zeitskalen der PAH-Kinetik abbilden, stellen sie keine Information über die PAH-Größenverteilung zur Verfügung und PAH-Radikale werden nicht explizit berücksichtigt. Es wird allerdings in dieser Arbeit gezeigt werden, dass beide Aspekte wichtig sein können, um korrekte Nukleationsraten und damit genaue Vorhersagen der Rußmorphologie zu erzielen.

Neben den Flamelet-basierten Ansätzen wurden PAH-Modelle mit direkter Lösung durch Finite-Raten-Chemie (FRC) entwickelt [20, 54, 290]. FRC-Modelle sind rechenzeitintensiver aber ermöglichen eine volle Kopplung von Ruß, PAHs und dem thermo-chemischen Zustand der Gasphase, häufig durch simultane Lösung aller Bilanzgleichungen. Meistens werden stark reduzierte Reaktionsmechanismen verwendet, um die Verbrennung inklusive der Bildung kleiner Aromaten wie Benzol zu beschreiben. Die Modellierung der PAH-Chemie erfolgt häufig in vereinfachter Weise durch irreversible Reaktionen zwischen vergleichbar wenig PAH-Komponenten.

Basis dieser Arbeit ist das Modell von Blacha et al. [20], bei dem PAHs mit $100 \text{ g/mol} \leq$

$M \leq 800$ g/mol durch drei Sektionen diskretisiert werden. In [20] wurde ferner irreversible PAH-Chemie unter Vernachlässigung von PAH-Radikalen vorausgesetzt. Das Modell wurde anhand unterschiedlicher laminarer [20] und turbulenter [155] Flammen validiert, wobei mit einem Satz an Modellkonstanten eine insgesamt gute Übereinstimmung für eine Vielzahl von Flammen erzielt wurde. Zur Simulationen einer eingeschlossenen, turbulenten Drallflamme [96] koppelten Eberle et al. [69, 70] dieses PAH-Modell mit einem Zweigleichungsrußmodell [54]. In den Rechnungen [69, 70] war der maximale Rußvolumenbruch etwa eine Größenordnung höher als im Experiment, was teilweise auf die zu stark vereinfachte PAH-Chemie zurückzuführen war. Durch detaillierte Analysen wurden die folgenden Schwachstellen des PAH-Modells [20] identifiziert:

- Die Sensitivität der Rußgrößenverteilung (PSD, *particle size distribution*) bezüglich des Äquivalenzverhältnisses wird nahe der Rußgrenze nicht korrekt vorhergesagt. Daher ist von ungenauen Ergebnissen bei partieller Vormischung, wie sie in technischen Anwendungen auftreten kann, auszugehen.
- Aufgrund einer zu schnellen PAH-Chemie setzt die Rußbildung häufig zu schnell ein.
- Bei der Validierung [20, 155] wurden das Hochtemperaturverhalten des Modells nicht untersucht. Da reale Brennkammern häufig mit vorgeheizter Luft betrieben werden, können dort jedoch deutlich höhere Temperaturen als in atmosphärischen Laborflammen herrschen.

Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit war daher die Entwicklung eines neuen PAH-Modells, um die eben genannten Schwachstellen zu beheben und dadurch genauere Rußberechnungen bei technisch-relevanten Bedingungen zu ermöglichen.

1.4 Rußmodellierung

Wie in Abbildung 1.4.1 dargestellt, gibt es drei grundlegende Annahmen über die Morphologie des Rußaerosols. Im einfachsten Fall wird eine monodisperse Größenverteilung angenommen, was den Vorteil hat, dass Ruß durch zwei Transportgleichungen, wie den Rußmassenbruch und die Rußteilchenzahldichte [165, 238, 290], beschrieben werden kann. Zweigleichungsmodelle sind sehr effizient und umfangreich validierte Modelle ermöglichen vergleichbar genaue Berechnungen des Rußvolumenbruchs in technischen Brennkammern [22, 66, 258]. Jedoch stellen Zweigleichungsmodelle inhärent keine detaillierteren Informationen wie beispielsweise Rußgrößenverteilungen zur Verfügung. Deren Kenntnis wird allerdings aufgrund von Verschärfungen der Schadstoffregulierungen (vgl. Abschnitt 1.1) in Zukunft von großer Bedeutung sein. Bei polydispersen Verteilungsfunktionen ist zwischen polydispers-sphärischem

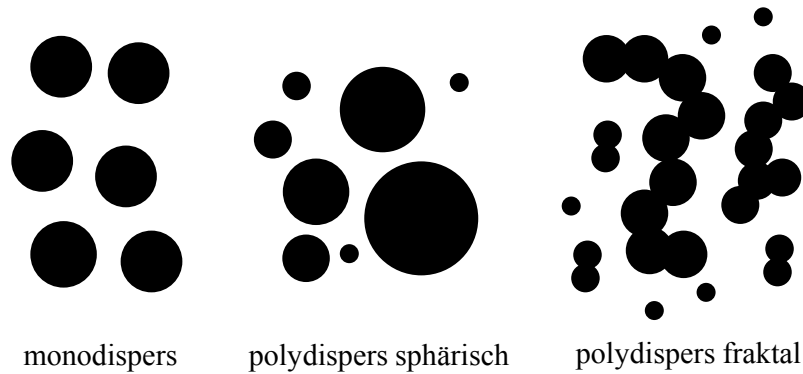


Abbildung 1.4.1: Häufig getroffene Annahmen über die Morphologie des Rußaerosols.

Ruß, dem die Annahme unterschiedlich großer, kugelförmiger Rußpartikel zugrunde liegt, und polydispers-fraktalem Ruß, bei dem sich kugelförmige Primärpartikel zu kettenförmigen Aggregaten zusammenlagern, zu unterscheiden. Insbesondere bei stark rußenden Flammen zeigen TEM-Aufnahmen (Transmissionselektronenmikroskop(ie)) große Rußaggregate, die aus Dutzenden von Primärpartikeln bestehen [159, 180]. Die Annahme von sphärischem Ruß ist also im Allgemeinen nicht gegeben und daher mit großen Unsicherheiten behaftet.

Die zeitliche Änderung der PSD eines polydispersen Rußaerosols wird (in einem Punkt) durch Populationsbilanzgleichungen wie die Smoluchowski Koagulationsgleichung [253] beschrieben (vgl. Abschnitt 4.2). Diese Gleichungen sind sehr komplex, weshalb häufig eine Approximation durch die Momentenmethode (*Method of Moments*) [8, 58, 84, 190] oder Sektionalansätze [15, 20, 46, 149, 228] und bei Grundlagenuntersuchungen auch durch Molekulardynamiksimulationen [128, 185, 186] erfolgt. Bei der Momentenmethode werden Transportgleichungen für die statistischen Momente der Ruß-PSD gelöst, während die PSD bei Sektionalansätzen durch Klassen mit gemittelten Stoffeigenschaften diskretisiert wird. Sektionalansätze bringen, verglichen mit der Momentenmethode, meist höhere Rechenkosten mit sich, ermöglichen allerdings einen direkten Zugriff auf die einzelnen Massenklassen, was die Implementierung von größenabhängigen Rußeigenschaften zulässt. Außerdem kann sich bei Sektionalansätzen die Form der PSD frei entfalten.

Um die fraktale Struktur von Rußaggregaten bei Sektionalansätzen zu berücksichtigen, sind in der Literatur zwei Vorgehensweisen üblich. Im einfacheren Fall wird *a priori* ein kritischer Teilchendurchmesser festgelegt, ab dem sich sphärische Primärpartikel zu Aggregaten zusammenlagern. Multivariate Sektionalansätze mit zwei Transportgleichungen pro Rußklasse (zum Beispiel Gleichungen für Primärteilchendichte und Aggregatdichte [294] oder Gleichungen für Volumen und Oberfläche [193]) ermöglichen eine allgemeinere Beschreibung der Aggregatstruktur. Aufgrund der hohen Rechenkosten werden multivariate Sektionalansätze

allerdings meist nur für Grundlagenuntersuchungen einfacher Laborflammen verwendet.

Basis dieser Arbeit war das polydispers-sphärische, sektionale Rußmodell von Blacha et al. [20], welches um die Bildung von Rußaggregaten erweitert werden sollte. Da sich dadurch die Rechenkosten nicht nennenswert erhöhen sollten, schloss dies multivariate Sektionalansätze aus. Im Zuge der Modellentwicklung stellte sich heraus, dass außerdem eine umfangreiche Überarbeitung der Rußoberflächenchemie erforderlich war.

1.5 Zielsetzung

Basierend auf den vorherigen Abschnitten wurden für die vorliegende Arbeit die folgenden Ziele festgelegt:

- Das irreversible PAH-Modell von Blacha et al. [20] soll verbessert werden, um die in Abschnitt 1.3 diskutierten Schwachstellen zu beheben. Dazu sollen PAH-Radikale und eine reversible Formulierung des HACA-Mechanismus implementiert werden.
- Die Rußoberflächenchemie im Modell von Blacha et al. [20] soll überarbeitet werden. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Rußoxidation. Das überarbeitete Modell soll in der Lage sein, die Transition von einer rauchenden zu einer nicht rauchenden Flamme abzubilden.
- Da die Annahme von kugelförmigem Ruß insbesondere bei stark rußender Verbrennung nicht gerechtfertigt ist und zu großen Fehlern führen kann, soll das überarbeitete Modell die Bildung von fraktalen Rußaggregaten berücksichtigen.
- Das Rußmodell soll am Institut erstmals für Grobstruktursimulationen verwendet werden. Dazu sollen ein effizientes Verfahren zur Berechnung skalarer Feinstrukturvarianzen und eine angenommene Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zur Beschreibung der Rußfeinstrukturdynamik implementiert werden.
- Eine zentrale Forderung ist, dass im Vergleich zum Vorgängermodell [20] keine nennenswerte Erhöhung der Rechenkosten erfolgen darf.
- Das neue Modell soll für eine Vielzahl von Testfällen validiert werden und die erzielten Verbesserungen sollen im Detail analysiert werden. Der finale Testfall ist eine experimentell gut charakterisierte Modellbrennkammer. Diese soll mit Grobstruktursimulationen numerisch untersucht werden.
- Das Modell soll in den DLR-internen Code THETA (siehe Kapitel 2.5) implementiert werden, der für alle in dieser Arbeit gezeigten Simulationen verwendet wurde.

2 Grundgleichungen und numerisches Verfahren

Die Bilanzgleichung zur Beschreibung der räumlichen und zeitlichen Änderung einer kontinuierlichen Feldgröße ϕ lautet¹

$$\underbrace{\frac{\partial \rho \phi}{\partial t}}_{\text{zeitl. Änderung}} + \underbrace{\frac{\partial \rho u_i \phi}{\partial x_i}}_{\text{Konvektion}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} F_{\phi i}}_{\text{zusätzl. Flussterme}} = \underbrace{\omega_\phi}_{\text{Quellterme}} . \quad (2.1)$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Größen geht daraus das Gleichungssystem zur Modellierung chemisch reaktiver, Newton'scher Fluide mit variabler Dichte, bestehend aus der Kontinuitätsgleichung sowie aus Bilanzgleichungen für Impuls, spezifischer Enthalpie h und Komponentenmassenanteile Y_α , hervor

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0 , \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i u_j}{\partial x_j} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \frac{\partial p}{\partial x_i} = \rho g_i , \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i h}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial h}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} F_{h i} = \omega_h , \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial \rho Y_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i Y_\alpha}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_\alpha \frac{\partial Y_\alpha}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} F_{\alpha i} = \omega_\alpha . \quad (2.5)$$

Terme die nur bei kompressiblen Strömungen oder bei hohen Mach-Zahlen auftreten können bei den in dieser Arbeit untersuchten Testfällen vernachlässigt werden. Gemäß der Hypothese

¹Hier und im Folgenden wird die Einstein'sche Summationskonvention verwendet.

von Stokes [243] und mit Definition der Scherrate

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.6)$$

werden die Schubspannungen in einen linearen Zusammenhang zur dynamischen Viskosität μ gebracht

$$\tau_{ij} = 2\mu \left(S_{ij} - \frac{1}{3} S_{kk} \delta_{ij} \right) . \quad (2.7)$$

Die spezifische Enthalpie h ist als Summe aus sensibler Enthalpie und Standardbildungsenthalpie definiert

$$h = \int_{T_0}^T c_p \, dT + \sum_{\alpha} \Delta h_{f,\alpha}^0 . \quad (2.8)$$

Verbrennung wird in dieser Arbeit durch ein Finite-Raten-Chemie (FRC) Modell beschrieben bei dem eine separate Transportgleichung für jede Komponente gelöst wird. Die Ausnahme ist die N_k -te Komponente. Deren Massenbruch wird gemäß dem Gesetz von Dalton berechnet

$$Y_{N_k} = 1 - \sum_{\alpha=1}^{N_k-1} Y_{\alpha} . \quad (2.9)$$

Um die Quelltermberechnung zu vereinfachen, wird in dieser Arbeit ferner vorausgesetzt, dass N_k -te Komponente inert ist. Der chemische Quellterm ω_{α} , der Wärmestrahlungsquellterm ω_h , der Diffusionskoeffizient D_{α} sowie die Flussterme \mathbf{F}_h und \mathbf{F}_{α} werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert. Gleichungen zur Berechnung von Transportgrößen wie λ oder c_p sind im Anhang der Arbeit von Di Domenico [53] angegeben.

2.1 Diffusive Flüsse

Zur Beschreibung der diffusiven Flüsse wird für die gasförmigen Komponenten und die PAHs ein individueller Diffusionskoeffizient gemäß

$$D_{\alpha}^{\text{Gas}} = \frac{1 - Y_{\alpha}}{\sum_{\alpha \neq \beta} \frac{X_{\beta}}{D_{\alpha\beta}}} \quad (2.10)$$

vorgegeben. Die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten $D_{\alpha\beta}$ basiert auf molekularen Daten und wird im Anhang der Arbeit von Di Domenico [53] erläutert. Der Diffusionskoeffizient von Rußpartikeln kann mit Hilfe der Aerosoldynamik berechnet werden (siehe Abschnitt

4.2), weil $D_{\alpha}^{\text{Ruß}}$ jedoch vergleichbar kleine Werte annimmt (vgl. Abschnitt 4.4.2) wird in dieser Arbeit die Annahme

$$D_{\alpha}^{\text{Ruß}} = 0 \quad (2.11)$$

getroffen. Da auf der heißeren Seite eines Aerosolpartikels aufgrund intensiverer Brownscher Molekularbewegung mehr Stöße mit Molekülen erfolgen als auf der kälteren Seite, erfahren Aerosole eine Nettokraft entgegen des Temperaturgradienten. Dieser Effekt wird Thermophorese [264] oder nach seinen Entdeckern Ludwig-Soret-Effekt genannt. Thermophorese wird durch einen zusätzlichen diffusiven Fluss in den Transportgleichungen der Rußklassen gemäß

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{\text{Ruß}} = -\frac{c_{\text{th}} \mu}{T} \nabla T Y_{\alpha}^{\text{Ruß}} \quad (2.12)$$

modelliert. Analog zur Arbeit von Blacha [19] wird ein konstanter Koeffizient $c_{\text{th}} = 0,55$ verwendet.

Der zusätzliche Flussterm in der Enthalpiegleichung \mathbf{F}_h resultiert aus differentieller Diffusion und Thermophorese. Dieser Term ist sehr umfangreich und wird in der Arbeit von Blacha [19] detailliert behandelt.

2.2 Thermodynamik

Wie eingangs bereits erwähnt, wird in dieser Arbeit ein inkompressibles Fluid mit variabler Dichte vorausgesetzt. Unter dieser Annahme sind sowohl der Druck als auch die Dichte räumlich und zeitlich veränderlich. Im Gegensatz zu einem kompressiblen Fluid haben Druckänderungen jedoch keinen Einfluss auf die Dichte. Es gilt also:

$$\frac{\partial \rho}{\partial p} = 0 . \quad (2.13)$$

Die Dichte wird daher mit dem idealen Gasgesetz in Abhängigkeit eines konstanten Referenzdrucks berechnet:

$$\rho = \frac{p_{\text{ref}}}{R_i T} . \quad (2.14)$$

Zur Bestimmung weiterer druckabhängiger Größen wie Geschwindigkeitskoeffizienten oder Stoßfrequenzen von Rußpartikeln wird ebenfalls p_{ref} verwendet. Die Temperatur wird in Abhängigkeit der Enthalpie h (die durch Transportgleichung (2.4) gegeben ist) unter Verwen-

dung eines Polynomansatzes [176] aus

$$a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6 - h = 0 \quad (2.15)$$

bestimmt. Dazu wird ein Newton-Rhapson-Verfahren verwendet. Die Koeffizienten a_j werden durch Massenbruch-gewichtete Mittelung gemäß

$$a_j = \sum_{\alpha}^{N_k} a_{j,\alpha}^* \frac{\mathcal{R}}{M_{\alpha}} Y_{\alpha} \quad (2.16)$$

berechnet. Die Koeffizienten einzelner Komponenten α , $a_{j,\alpha}^*$, werden im Chemkin-Format vorgegeben und der Faktor \mathcal{R}/M_{α} dient der THETA-internen Umrechnung von molarer Enthalpie (J/mol) in spezifische Enthalpie (J/kg).

2.3 Wärmestrahlung

Um die Berechnung der Wärmestrahlung zu vereinfachen, wird in Verbrennungssimulationen häufig ein optisch dünnes Medium angenommen. Unter dieser Annahme ist die vom Medium absorbierte Strahlung vernachlässigbar klein gegenüber der ursprünglich emittierten Strahlung. Damit gilt für die spezifische Ausstrahlung eines Volumenelements in den Vollraum [175]

$$\omega_h = -4 \sigma_S \epsilon T^4, \quad (2.17)$$

wobei $\sigma_S = 5,669 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ die Stefan-Boltzmann-Konstante ist. Das Vorzeichen auf der rechten Seite dieser Gleichung ist negativ, da Strahlung zu Wärmeverlusten und folglich zu einer Senke in der Enthalpiegleichung führt. Unter Vernachlässigung der teilweisen Überlappung von Absorptionsbanden gilt für den Planckschen Strahlungskoeffizienten

$$\epsilon = \epsilon_{\text{Ruß}} f_v + \sum_{\alpha}^{N_{\text{gas}}} \epsilon_{\alpha} p_{\alpha}. \quad (2.18)$$

Dabei sind f_v der Rußvolumenbruch und p_{α} der Partialdrucks der gasförmigen Komponente α in atm (ϵ_{α} hat die Dimension $1/(\text{m atm})$). In dieser Arbeit wird Wärmestrahlung durch CO_2 , H_2O und Ruß berücksichtigt. Zusätzliche Wärmestrahler [13] wie CO oder CH_4 werden vernachlässigt, da deren Einfluss auf den gesamten Wärmestrahlungsterm bei den untersuchten Verbrennungsproblemen klein ist [266].

Basierend auf Messwerten [194, 265] definierte Mauss [175] die folgenden Emissionskoeffi-

zienten für CO_2 , H_2O und Ruß

$$\epsilon_{\text{CO}_2} = 46,241 \exp(-8,888 \times 10^{-4} T) , \quad (2.19)$$

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 22,6 \exp(-1,546 \times 10^{-3} T) , \quad (2.20)$$

$$\epsilon_{\text{Ruß}} = -3,75 \times 10^5 + 1735 T . \quad (2.21)$$

Die Konstanten sind derart dimensionsbehaftet, dass gilt $[\epsilon_{\text{CO}_2}] = \text{m}^{-1}\text{atm}^{-1}$, $[\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}] = \text{m}^{-1}\text{atm}^{-1}$ und $[\epsilon_{\text{Ruß}}] = \text{m}^{-1}$. Die Emissionskoeffizienten von Mauss [175] weisen, wie der Vergleich in Abbildung 2.3.1(a) zeigt, einen ähnlichen Verlauf wie die später veröffentlichten RADCAL-Werte [13, 111, 266] auf. In den Vorgängerarbeiten von Di Domenico [53] und Blacha [19] wurde der Rußstrahlungsterm gemäß

$$\epsilon_{\text{Ruß}} = 411 T \quad (2.22)$$

modelliert. Dieses Modell wurde anhand von laminaren C_2H_4 -Diffusionsflammen kalibriert [54] und führt, wie in Abbildung 2.3.1(b) dargestellt, zu zwei- bis viermal niedrigeren Werten als das Mauss-Modell [175]. Wie in Abschnitt 5.4 gezeigt werden wird, kann $\epsilon_{\text{Ruß}}$ einen signifikanten Einfluss auf die Temperaturverteilung einer Flamme nehmen. In dieser Arbeit werden die allgemeiner anwendbaren Koeffizienten von Mauss [175] gemäß Gl. (2.19) - (2.20) verwendet.

Während es in der Literatur [13, 175] üblich ist, ϵ in Abhängigkeit von f_v und p_α (in atm) zu formulieren, erfolgt in THETA eine Konvertierung dieser Literaturwerte in SI-Einheiten und Massenbrüche. Mit

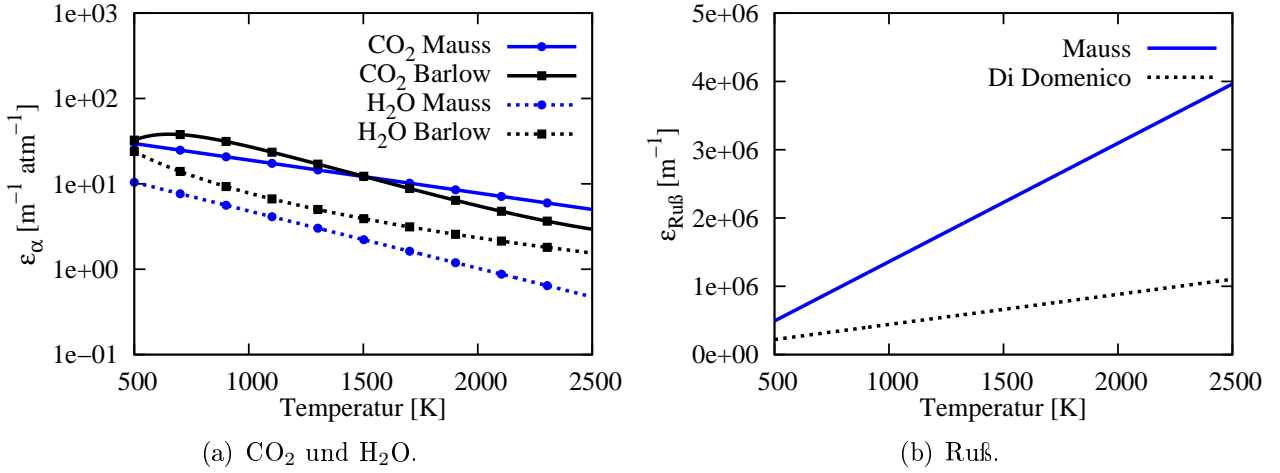
$$p_\alpha = \frac{\rho \mathcal{R} T}{101325 M_\alpha} Y_\alpha, \quad (2.23)$$

der Definition des Rußvolumenbruchs (Gl. (4.44)) sowie Gl. (2.18) folgt für den Wärmestrahlungsterm in kompakter Notation

$$\omega_h = -4 \sigma_S T^4 \sum_{\alpha}^{N_k} \epsilon_\alpha^* Y_\alpha , \quad (2.24)$$

wobei

$$\epsilon_\alpha^* = \begin{cases} \frac{\rho \mathcal{R} T}{101325 M_\alpha} \epsilon_\alpha & \text{für gasförmige Komponenten,} \\ \frac{\rho}{\rho_s} \epsilon_\alpha & \text{für Rußklassen.} \end{cases} \quad (2.25)$$

Abbildung 2.3.1: Strahlungskoeffizienten von CO₂, H₂O und Ruß.

2.4 Chemischer Quellterm

Der chemische Quellterm ω_α wird durch ein Finite-Raten-Chemie (FRC, *finite-rate chemistry*) Modell beschrieben, bei dem eine separate Bilanzgleichung für jede, mit Ausnahme der letzten Komponente, gelöst wird. Mit der allgemeinen Formulierung einer reversiblen chemischen Reaktion r ,

$$\sum_{\alpha=1}^{N_k} \nu'_{\alpha,r} \mathcal{F}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_k} \nu''_{\alpha,r} \mathcal{F}_\alpha, \quad (2.26)$$

ist die kompakte Notation des chemischen Quellterms ω_α durch

$$\omega_\alpha = M_\alpha \sum_{r=1}^{N_r} \left\{ (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) \underbrace{\left(k_{f,r} \prod_{\beta=1}^{N_k+1} C_\beta^{O'_{\beta,r}} - k_{b,r} \prod_{\beta=1}^{N_k+1} C_\beta^{O''_{\beta,r}} \right)}_{\omega_r^R} \right\} \quad (2.27)$$

gegeben. Durch die Konzentration der fiktiven Komponente $N_k + 1$ werden inerte Stoßpartner berücksichtigt [102]. Es ist ferner zu beachten, dass die Reaktionsordnung der Komponenten β ($O'_{\beta,r}$ bzw. $O''_{\beta,r}$) im Allgemeinen nicht gleich dem zugehörigen Stöchiometrikoeffizienten ist. Die Berechnung von ω_α kann dadurch vereinfacht werden, dass der reaktionsspezifische Quellterm ω_r^R nicht von α abhängt. Die Konzentration einer Komponenten wird gemäß $C_\beta = \rho Y_\beta / M_\beta$ berechnet. Die Geschwindigkeitskoeffizienten von Vor- und Rückreaktionen, k_f und

k_b , werden durch erweiterte Arrhenius Gleichungen modelliert

$$k = k_0 T^\beta \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right). \quad (2.28)$$

Eine besondere Herausforderung bei der Berechnung des chemischen Quellterms stellt die Steifheit des diskretisierten Gleichungssystems dar, welche aus der hohen Disparität der chemischen Zeitskalen folgt [102]. Um die daraus resultierende Zeitschrittlimitierung zu entschärfen, wird der chemische Quellterm impliziert diskretisiert und linearisiert:

$$\omega(\Phi^{n+1}) \approx \omega(\Phi^n) + \frac{\partial \omega}{\partial \Phi}(\Phi^{n+1} - \Phi^n). \quad (2.29)$$

Der Variablenvektor Φ ist gemäß $\Phi = [h, Y_1, Y_2, \dots, Y_{N_k-1}]^T$ definiert. Die N_k -te Komponente ist linear abhängig (vgl. Gl. (2.9)) und nicht Teil des Variablenvektors. Die Verbrennung-Jakobi Matrix $\mathbf{J} = \partial \omega / \partial \Phi$ ist in analytischer Form implementiert, was im Vergleich zu einer numerischen Implementierung eine höhere Genauigkeit aufweist [102].

2.5 Numerisches Verfahren

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen wurden mit dem Strömungslöser THETA (turbulent heat release extension of the TAU code) [57] durchgeführt. THETA verwendet ein unstrukturiertes Finite-Volumen-Verfahren und wurde zur Simulation von turbulenter und laminarer Verbrennung bei kleinen Mach-Zahlen optimiert. Es stehen inkompressible [35, 36, 203] und kompressible [169, 170, 187] druckbasierte Lösungsalgorithmen zur Verfügung. Diese Arbeit beschränkt sich allerdings auf inkompressible Strömungen. Für die laminaren Flammen (Kapitel 5) wurde die stationäre SIMPLE-Methode (semi-implicit method for pressure linked equations) [203] und für die Grobstruktursimulationen (Kapitel 6 und 7) ein instationäres Projektionsverfahren [35, 36] verwendet. Die zeitliche Diskretisierung erfolgt mit einem semi-impliziten Crank-Nicolson Verfahren [42] zweiter Ordnung. Zur räumlicher Diskretisierung wurden bei den stationären Simulationen Aufwind- und bei den LES zentrale Verfahren zweiter Ordnung verwendet. Bei homogenen Reaktionssystemen werden die Bilanzgleichungen unter Vernachlässigung räumlicher Gradienten mit einem impliziten BDF-Verfahren (*backward differentiation formula*) zweiter Ordnung gelöst.

Zur Lösung des linearen Gleichungssystems stehen in THETA mehrere iterative Verfahren zur Verfügung. Die Impuls- und Komponentengleichungen wurden in dieser Arbeit mit der Bi-CGSTAB-Methode (*BiConjugate Gradient Stabilized method*) [274] gelöst während für die Druckpoissongleichung FGMRES (*flexible generalized minimal residual method*) [234] mit

einem Mehrgitterverfahren [116] zur Konvergenzbeschleunigung verwendet wird.

THETA arbeitet mit einer Dualgittertechnik. Dazu wird zunächst ein meist unstrukturisiertes Primärgitter generiert, welches in einem Preprocessing-Schritt in ein polyedrisches Dualgitter umgewandelt wird. Dabei entsprechen die Zellzentren des Dualgitters den Eckpunkten (*vertices*) des Primärgitters. Die Gittermetrik des Dualgitters ist zell-zentriert, aufwändige Rechenoperationen wie die Berechnung des chemischen Quellterms (siehe Abschnitt 2.4) werden also in den Mittelpunkten der Polyederzellen durchgeführt. Insbesondere bei Tetraedern ist die Anzahl an Dualgitterzellen deutlich kleiner als die Anzahl an Primärgitterzellen. Somit wird in diesem Fall durch die Dualgittertechnik eine deutliche Reduzierung des Rechenaufwands erzielt.

3 Turbulente Verbrennung

Es wird prinzipiell zwischen drei Vorgehensweisen zur Berechnung turbulenter Strömungen unterschieden. Bei der direkten numerischen Simulation (DNS) wird das turbulente Spektrum, wie in Abb. 3.1.1 dargestellt, vollständig bis zu den kleinsten Skalen durch das Rechengitter aufgelöst. Dadurch ist keine Turbulenzmodellierung erforderlich aber ein sehr feines Rechengitter wird benötigt. Ferner steigt die Anzahl der Gitterpunkte überproportional mit der Reynolds-Zahl an (z.B. $N \propto Re^{37/14}$ in einer turbulenten Grenzschicht [34]). Daher sind DNS häufig auf Strömungen mit kleinen Reynolds-Zahlen beschränkt. Während die kleinsten Skalen einer turbulenten Strömung durch die Kolmogorov-Länge η bestimmt sind, ist die Batchelor-Länge [204]

$$\lambda_{B,\phi} = \frac{\eta}{\sqrt{Sc_\phi}} \quad (3.1)$$

ein Maß für die kleinste Längenskala, auf der Fluktuationen eines Skalars ϕ auftreten. Da insbesondere Rußpartikel sehr hohe Schmidt-Zahlen ($Sc \gg 1$) aufweisen (vgl. Abschnitt 4.4.2 und Abb. 4.4.5) wird für eine Verbrennungs-DNS unter rußenden Bedingungen bei gleicher Reynolds-Zahl ein wesentlich feineres Gitter als bei einer inerten DNS benötigt. Aufgrund der hohen Rechenkosten ist die DNS also nur eingeschränkt für die Simulation praxisnaher Testfälle geeignet. Demgegenüber stehen Ansätze, denen eine Reynolds-Mittelung der Navier-Stokes Gleichungen (RANS) zugrunde liegt. Durch diese statistische Mittelung entstehen ungeschlossene Terme die eine Modellierung erfordern. Einerseits sind diese RANS-Ansätze sehr recheneffizient, da lediglich Gradienten gemittelter Größen durch das Gitter aufzulösen sind und häufig unter Annahme von Symmetrie oder Periodizität nur ein Teil des Problems berechnet werden muss. Andererseits weisen RANS Ansätze hohe Modellierungsunsicherheiten auf, da das komplette turbulente Spektrum inklusive der großen, anisotropen Skalen modelliert wird¹. Die Grobstruktursimulation (*Large Eddy-Simulation*, LES) stellt einen Kompromiss zwischen DNS und RANS dar. Wie in Abbildung 3.1.1 skizziert, erfolgt bei der LES eine Trennung zwischen groben turbulenten Strukturen, die durch das Rechengitter aufgelöst werden,

¹ Auch bei instationären RANS-Simulationen (URANS) werden keine turbulenten Skalen sondern kohärente, instationäre Strukturen aufgelöst.

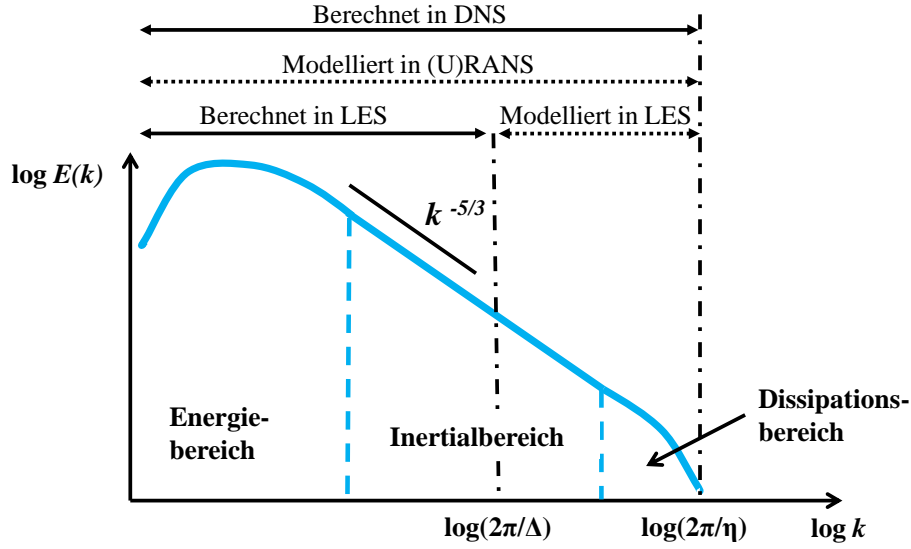


Abbildung 3.1.1: Schematische Darstellung eines turbulenten Energiespektrums über der Wellenzahl k [88, 212].

und feinen Strukturen, die modelliert werden. Dadurch ist der Rechenaufwand deutlich geringer als bei einer DNS während gleichzeitig eine höhere Genauigkeit als bei RANS-Ansätzen erzielt werden kann. In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Grobstruktursimulation sowie das LES-Gleichungssystem für die Modellierung turbulenter Verbrennung hergeleitet.

3.1 Räumliche Filterung

Wie bereits eingangs erwähnt wurde basiert die LES auf einer Zerlegung des turbulenten Spektrums in aufgelöste Grobstrukturen und modellierte Feinstrukturen. Diese Trennung erfolgt durch eine Tiefpassfilterung der Bilanzgleichungen (2.2)-(2.5). Diese räumliche Filterung einer Variablen (hier $\phi(\mathbf{x}, t)$) ist durch deren Faltung mit einer Filterfunktion \mathcal{G}

$$\bar{\phi}(t, \mathbf{x}) = \iiint_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}', \Delta) \phi(\mathbf{x}', t) d\mathbf{x}' . \quad (3.2)$$

definiert. Die Filterweite Δ wird in dieser Arbeit in Abhängigkeit des Volumens der Gitterzelle gemäß

$$\Delta = \sqrt[3]{V} \quad (3.3)$$

berechnet. Da bei LES-Feinstrukturmodellen häufig ein Gleichgewicht aus Turbulenzproduktion und Turbulenzdissipation angenommen wird, ist darauf zu achten, dass Δ klein genug

ist, um einen Teil des Intertialbereichs aufzulösen (vgl. Abb. 3.1.1). Als Filterfunktion wird in dieser Arbeit ein Rechteckfilter (hier für eine gleichförmige Zelle)

$$\mathcal{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}', \Delta) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta^3} & x'_i \in (x_i - \frac{\Delta}{2}, x_i + \frac{\Delta}{2}), i = 1, 2, 3 \\ 0 & x'_i \notin (x_i - \frac{\Delta}{2}, x_i + \frac{\Delta}{2}), i = 1, 2, 3 \end{cases} \quad (3.4)$$

verwendet [88] und eine Favre-gefilterte [78] Variable ist gemäß

$$\tilde{\phi}(\mathbf{x}, t) = \frac{\overline{\rho\phi(\mathbf{x}, t)}}{\bar{\rho}} \quad (3.5)$$

definiert. Damit erfolgt eine Zerlegung von ϕ in einen aufgelösten (gefilterten) Anteil und einen nicht aufgelösten (*sub-grid scale (sgs)*) Feinstrukturanteil:

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' , \quad (3.6)$$

$$\phi = \tilde{\phi} + \phi'' . \quad (3.7)$$

Analog zu statistischen Erwartungswerten gilt

$$\overline{a\phi_1 + b\phi_2} = a\bar{\phi}_1 + b\bar{\phi}_2 , \quad (3.8)$$

$$\overline{\phi_1\phi_2} = \bar{\phi}_1\bar{\phi}_2 + \tau_{12} , \quad (3.9)$$

wobei a und b beliebige Konstanten und τ_{12} eine (ungeschlossene) Feinstrukturkorrelation sind. Außer bei der Verwendung von speziellen Filterfunktionen bewirkt wiederholtes räumliches Filtern eine zusätzliche Glättung [88]

$$\overline{\bar{\phi}} \neq \bar{\phi}, \quad \overline{\bar{\phi}\phi'} \neq 0, \quad \overline{\bar{\phi}_1\bar{\phi}_2} \neq \bar{\phi}_1\bar{\phi}_2 , \quad (3.10)$$

was insbesondere bei der Definition von gefilterten Momenten höherer Ordnung wie der Feinstrukturvarianz zu beachten ist [134]. Die im Bereich der praktischen LES übliche Vernachlässigung des Kommutationsfehlers der räumlichen Ableitung führt zu

$$\widetilde{\frac{\partial\phi}{\partial x_i}} \approx \frac{\partial\tilde{\phi}}{\partial x_i} . \quad (3.11)$$

3.2 Gefilterte Bilanzgleichungen

Die Anwendung des in Abschnitt 3.1 definierten Filters auf das Gleichungssystem (2.2)-(2.5) führt zu den gefilterten Bilanzgleichungen turbulenter, reaktiver Strömungen

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i}{\partial x_i} = 0 , \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} (\widetilde{u_i u_j} - \tilde{u}_i \tilde{u}_j)) - 2 \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \left(\tilde{S}_{ij} - \frac{1}{3} \tilde{S}_{kk} \delta_{ij} \right) \right) + \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} = \bar{\rho} g_i , \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{h}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{h}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} (\widetilde{u_i h} - \tilde{u}_i \tilde{h})) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \bar{\mathbf{F}}_h = \bar{\omega}_h , \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{Y}_\alpha}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} (\widetilde{u_i Y_\alpha} - \tilde{u}_i \tilde{Y}_\alpha)) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\bar{\rho} D_\alpha \frac{\partial \tilde{Y}_\alpha}{\partial x_i} \right) = \bar{\omega}_\alpha . \quad (3.15)$$

Wie in den Arbeiten von Blacha et al. [19, 155] und Attili et al. [9] wurde angenommen, dass die thermophoretische Geschwindigkeit [264] von Rußpartikeln in turbulenten Strömungen vernachlässigbar klein ist. Die Gültigkeit dieser Annahme wurde durch die DNS-Studien von Lignell et al. [166] und Bisetti et al. [17] nachgewiesen. Ferner wurde der Einfluss turbulenter Fluktuationen auf Diffusionskoeffizienten und den Flussterm $\bar{\mathbf{F}}_h$ vernachlässigt [102] und es wurden kleine Mach-Zahlen vorausgesetzt, was die in [102] beschriebenen Vereinfachungen erlaubt. Von diesen Annahmen abgesehen, ist das gefilterte Gleichungssystem exakt, enthält aber ungeschlossene Terme die eine Modellierung erfordern. Dazu werden die Feinstrukturspannungen τ_{ij} (*sub-grid scale (sgs) stresses*)

$$\tau_{ij} = \bar{\rho} (\widetilde{u_i u_j} - \tilde{u}_i \tilde{u}_j) \quad (3.16)$$

zunächst in einen anisotropen und einen isotropen Anteil zerlegt:

$$\tau_{ij} = \left(\tau_{ij} - \frac{1}{3} \tau_{kk} \delta_{ij} \right) + \frac{1}{3} \tau_{kk} \delta_{ij} . \quad (3.17)$$

Der anisotrope Anteil wird gemäß der Boussinesq Approximation durch ein Wirbelviskositätsmodell beschrieben

$$\tau_{ij} - \frac{1}{3}\tau_{kk}\delta_{ij} \approx -2\mu_t \left(\tilde{S}_{ij} - \frac{1}{3}\tilde{S}_{kk}\delta_{ij} \right). \quad (3.18)$$

Die gefilterte Scherrate \tilde{S}_{ij} geht aus der Filterung von Gl. (2.6) hervor. Entsprechende Feinstrukturmodelle zur Berechnung der turbulenten Viskosität μ_t werden in Abschnitt 3.3 vorgestellt. Der isotrope Anteil von τ_{ij} entspricht

$$\frac{1}{3}\tau_{kk}\delta_{ij} = \frac{2}{3}\bar{\rho}k \quad (3.19)$$

und wird durch Definition des Pseudodrucks \bar{p}^*

$$\bar{p}^* = \frac{2}{3}\bar{\rho}k + \bar{p} \quad (3.20)$$

zum Druckterm addiert (vergleiche Gl. 4.28 in [212])². Die nicht aufgelösten skalaren Flüsse werden durch Gradienten-Diffusionsansätze gemäß

$$\bar{\rho}(\widetilde{u_i h} - \tilde{u}_i \tilde{h}) \approx -\frac{\mu_t}{\text{Pr}_t} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_i}, \quad (3.21)$$

$$\bar{\rho}(\widetilde{u_i Y_\alpha} - \tilde{u}_i \tilde{Y}_\alpha) \approx -\frac{\mu_t}{\text{Sc}_t} \frac{\partial \tilde{Y}_\alpha}{\partial x_i} \quad (3.22)$$

approximiert. Für die turbulente Schmidt- und die turbulente Prandtl-Zahl wurde $\text{Sc}_t = \text{Pr}_t = 0,4$ gewählt [211]. Die Berechnung der gefilterten Quellterme $\bar{\omega}_\alpha$ und $\bar{\omega}_h$ ist eine der Hauptherausforderungen der Verbrennungssimulation und wird in Abschnitt 3.6 behandelt.

3.3 Strömungsmechanische Feinstruktur

In Abschnitt 3.2 wurden die gefilterten Bilanzgleichungen turbulenter reaktiver Strömungen angegeben. Dabei wurden die Feinstrukturspannungen und die nicht aufgelösten skalaren Flüsse mit Gradienten-Diffusionsansätzen modelliert, wobei die turbulente Viskosität μ_t eingeführt wurde. Bei LES wird μ_t häufig unter der Annahme von turbulentem Gleichgewicht [88] durch algebraischen Ansätze wie dem Smagorinsky-Lilly Modell [252]

$$\mu_t = \bar{\rho} (C_S \Delta)^2 ||\widetilde{\mathbf{S}^d}|| \quad (3.23)$$

²Bei der Auswertung von Druckverteilungen ist in diesem Kontext zu beachten, dass die Druckkorrekturgleichung für den Pseudodruck \bar{p}^* und nicht für den statischen Druck \bar{p} gelöst wird.

bestimmt. Dabei ist \tilde{S}_{ij}^d der gefilterte und spurfreie Scherratentensor und $||\widetilde{\mathbf{S}}^d||$ dessen Frobenius Norm

$$\tilde{S}_{ij}^d = \tilde{S}_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\tilde{S}_{kk}, \quad ||\widetilde{\mathbf{S}}^d|| = \sqrt{2\tilde{S}_{ij}^d \tilde{S}_{ij}^d}. \quad (3.24)$$

Für die Modellkonstante wird bei allgemeinen komplexen Strömungen meist $C_S = 0,1$ verwendet [88]. Gemäß Gl. (3.23) ist μ_t eine Funktion der Filterweite Δ . Dadurch ist das Gitter bei LES im Gegensatz zu RANS ein Teil des numerischen Modells. Ferner folgt aus Gl. (3.23)

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \mu_t = 0, \quad (3.25)$$

was bedeutet, dass der Einfluss des Turbulenzmodells bei feiner werdendem Gitter verschwindet. Dies kann als Übergang der LES in eine DNS interpretiert werden³. Ein Problem des Smagorinsky Modells sind laminare Gebiete, wie sie beispielsweise in der viskosen Unterschicht von Wandgrenzschichten auftreten. Da der Term \tilde{S}_{ij}^d dort nicht verschwindet, ist eine entsprechende Dämpfung der turbulenten Viskosität μ_t erforderlich [88]. Dazu werden unterschiedliche Strategien verfolgt. Zum einen wurden empirische Korrekturfunktionen in Abhängigkeit des dimensionslosen Wandabstands y^+ entwickelt [88, 184]. Da die Allgemeingültigkeit solcher Funktionen umstritten ist [88] und sich die Berechnung von y^+ bei unstrukturierten Lösern und komplexen Geometrien (mit der Ausnahme des wandnächsten Punkts) schwierig gestaltet, wurden solche Ansätze in dieser Arbeit nicht verfolgt. In anderen Arbeiten [105, 208] wurde eine korrekte Dämpfung von μ_t durch eine dynamische Kalibration von C_S basierend auf der Germano-Identität [105] erzielt. Diese dynamischen Modelle sind komplexer, da zur Berechnung von C_S ein testgefiltertes Geschwindigkeitsfeld benötigt wird. Beim WALE (*wall-adapting local eddy viscosity*) Modell von Nicoud und Ducros [200] erfolgt die Berechnung von μ_t gemäß

$$\mu_t = \bar{\rho} (C_w \Delta)^2 \frac{(\mathcal{S}_{ij}^d \mathcal{S}_{ij}^d)^{3/2}}{(\tilde{S}_{ij} \tilde{S}_{ij})^{5/2} + (\mathcal{S}_{ij}^d \mathcal{S}_{ij}^d)^{5/4}}, \quad (3.26)$$

mit

$$\mathcal{S}_{ij}^d = \frac{1}{2} (\tilde{g}_{i,j}^2 + \tilde{g}_{j,i}^2) - \frac{1}{3} \tilde{g}_{k,k}^2 \delta_{ij}, \quad (3.27)$$

$$\tilde{g}_{i,j} = \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j}, \quad (3.28)$$

³Daher sind gefilterte Variablen $\tilde{\phi}$ bei LES inhärent gitterabhängig. Gitterstudien sollten folglich nur für statistische Momente wie $\langle \tilde{\phi} \rangle$ oder $\langle \tilde{\phi}''^2 \rangle$ ausgewertet werden.

wodurch die gewünschte Skalierung $\mu_t \sim y^{+3}$ in Wandnähe korrekt abgebildet wird. Für die Modellkonstante schlugen Nicoud und Ducros [200] einen Wert von $C_w = 0,5$ vor, welcher für THETA durch Simulationen von homogener abklingender Turbulenz [39] verifiziert wurde [129]. Im Rahmen einer Diplomarbeit [121] wurde das dynamische Smagorinsky Modell von Piomelli und Liu [208] in THETA implementiert und systematisch mit dem vorhandenen WALE-Modell verglichen. Da diese Vergleiche keine nennenswerten Vorteile des dynamischen Modells gegenüber dem WALE-Modell zeigten, wird in dieser Arbeit das effizientere (da keine Testfilterung benötigt wird) WALE-Modell verwendet. Für eine ausführlichere Darstellung der Feinstrukturmodellierung wird an dieser Stelle auf die Arbeiten von Fröhlich et al. [88, 89] oder Sagaut [236] verwiesen.

3.4 Skalare Feinstrukturvarianz

Skalare Feinstrukturvarianzen werden in dieser Arbeit zur Berechnung der gefilterten Quellterme $\bar{\omega}_\alpha$ und $\bar{\omega}_h$ (siehe Abschnitt 3.6) benötigt. Die folgende Definition der Feinstrukturvarianz von ϕ wurde von Jiménez et al. [134] unter Einhaltung von Gl. (3.10) hergeleitet:

$$\sigma_\phi = \widetilde{\phi'^2} = \widetilde{\phi^2} - \widetilde{\phi}^2. \quad (3.29)$$

Daraus kann eine exakte aber ungeschlossene Transportgleichung für σ_ϕ gebildet werden. Dazu werden zunächst Gleichungen für $\widetilde{\phi^2}$ und $\widetilde{\phi}^2$ hergeleitet. Nach Bildung der Differenz, einigen algebraischen Umformungen und der Einführung von Gradienten-Diffusionsansätzen ergibt sich die teilweise modellierte σ_ϕ -Gleichung zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\rho} \sigma_\phi}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i \sigma_\phi}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(D_\phi + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \frac{\partial \sigma_\phi}{\partial x_i} \right) \\ &+ 2 \left(D_\phi + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \frac{\partial \widetilde{\phi}}{\partial x_i} \frac{\partial \widetilde{\phi}}{\partial x_i} - \underbrace{2 D_\phi \frac{\partial \widetilde{\phi}}{\partial x_i} \frac{\partial \widetilde{\phi}}{\partial x_i}}_{\widetilde{\chi}_\phi} + \underbrace{2 \left(\overline{\phi \omega_\phi} - \widetilde{\phi} \widetilde{\omega_\phi} \right)}_{\text{Term I}}. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Diese Gleichung kann auch aus der von McDermott und Pope [177] angegebenen unmodellierten Feinstrukturkovarianzgleichung hergeleitet werden. Außerdem haben entsprechende Varianzgleichungen statistisch gemittelter Variablen, die im RANS-Kontext auftreten und in der Arbeit von Gerlinger et al. [103] hergeleitet werden, eine ähnliche Form. Die Feinstrukturinteraktion zwischen ϕ und dem Quellterm ω_ϕ (Term I in Gl. (3.30)) ist bei Verbrennungsproblemen komplex und wird aufgrund hoher Modellierungsunsicherheiten häufig vernachlässigt [101]. Die gefilterte skalare Dissipationsrate $\widetilde{\chi}_\phi$ wird im LES-Kontext oft mit einfachen algebraischen Ansätzen beschrieben [209]. Jiménez et al. [134] schlugen für Strö-

mungen mit konstanter Dichte eine Modellierung gemäß

$$\widetilde{\chi}_\phi = \frac{\nu + C_s \Delta^2 \|\widetilde{\mathbf{S}}\|}{\text{Sc } C_1 \Delta^2} \sigma_\phi \quad (3.31)$$

vor, wobei C_s und C_1 Modellkonstanten sind. In neueren Arbeiten wie zum Beispiel [127, 192, 291] werden häufig Modelle verwendet, bei denen eine Zerlegung von $\widetilde{\chi}_\phi$ in einen aufgelösten Anteil $\chi_{\phi,\text{res}}$ und einen nicht aufgelösten Anteil $\chi_{\phi,\text{sgs}}$ gemäß

$$\widetilde{\chi}_\phi = 2D_\phi \overline{\frac{\partial \phi}{\partial x_i} \frac{\partial \phi}{\partial x_i}} = \underbrace{2D_\phi \frac{\partial \widetilde{\phi}}{\partial x_i} \frac{\partial \widetilde{\phi}}{\partial x_i}}_{\chi_{\phi,\text{res}}} + \underbrace{2D_\phi \left(\overline{\frac{\partial \phi}{\partial x_i} \frac{\partial \phi}{\partial x_i}} - \frac{\partial \widetilde{\phi}}{\partial x_i} \frac{\partial \widetilde{\phi}}{\partial x_i} \right)}_{\chi_{\phi,\text{sgs}}} \quad (3.32)$$

erfolgt. Der aufgelöste Anteil $\chi_{\phi,\text{res}}$ kürzt sich mit dem entsprechenden Term in Gleichung (3.30), wodurch Gl. (3.30) die Plausibilitätsbedingung im DNS-Limit

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \sigma_\phi = 0 \quad (3.33)$$

erfüllt. Die Feinstrukturdissipationsrate $\chi_{\phi,\text{sgs}}$ wird häufig in Abhängigkeit eines turbulenten Zeitmaßes und σ_ϕ modelliert

$$\chi_{\phi,\text{sgs}} = c_{\sigma_\phi} \frac{\mu_t}{\rho \Delta^2} \sigma_\phi . \quad (3.34)$$

Für die Modellkonstante c_{σ_ϕ} werden in der Literatur Werte im Bereich von 4 [127] bis 21 [291] verwendet, wobei der letztere Wert durch Kalibration anhand experimenteller Daten bestimmt wurde [291]. Das Modell gemäß Gl. (3.34) wird meist für inerte oder reaktive Skalare mit $\text{Sc} \approx 1$ verwendet. Die Übertragbarkeit auf Rußpartikel, die sehr hohe Schmidt-Zahlen haben, ist nicht geklärt. Aufgrund dieser Modellierungsunsicherheiten wurde σ_ϕ in dieser Arbeit mit einem Skalenähnlichkeitsmodell (*scale similarity model*, SSM) berechnet. SSM-Modelle wurden ursprünglich von Bardina et al. [12] zur Modellierung von Feinstrukturspannungen eingeführt und basieren auf der Idee, dass sich Feinstrukturkorrelationen ähnlich zu den entsprechenden Korrelationen der kleinsten aufgelösten Skalen verhalten [88, 212]. In einer späteren Arbeit entwickelten Cook und Riley [41] ein SSM-Modell für σ_ϕ gemäß

$$\sigma_\phi = \widehat{\phi^2} - \widetilde{\phi}^2 \approx c_{\sigma_\phi} \left(\widehat{\widetilde{\phi}^2} - \widehat{\widetilde{\phi}}^2 \right) , \quad (3.35)$$

wobei die Testfilterweite $\widehat{\Delta}$ im Allgemeinen größer als die Gitterfilterweite Δ ist. Die Testfilterungsoperation wird in Abschnitt 3.5 ausführlich behandelt. Gleichung (3.35) wurde in

einer Reihe von Arbeiten erfolgreich zur Modellierung der Mischungsbruchfeinstrukturvarianz verwendet [82, 143, 144, 226, 256]. Wang et al. entwickelten [276] und untersuchten [278, 279] ein LES-FRC Verfahren bei dem die Feinstrukturvarianzen der Temperatur σ_T und der Summe der Komponenten σ_Y mit einem SSM-Modell gemäß

$$\sigma_T = \widetilde{T''^2} \approx c_{\sigma_T} \left(\widetilde{\overline{T}^2} - \overline{\widetilde{T}}^2 \right), \quad (3.36)$$

$$\sigma_Y = \sum_{\alpha}^{N_{\text{gas}}} \widetilde{Y_{\alpha}''^2} \approx c_{\sigma_Y} \sum_{\alpha}^{N_{\text{gas}}} \left(\widetilde{\overline{Y_{\alpha}}^2} - \overline{\widetilde{Y_{\alpha}}}^2 \right) \quad (3.37)$$

$$(3.38)$$

berechnet werden. Dieser Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit verwendet, wobei zusätzlich die Feinstrukturvarianz von Ruß gemäß

$$\sigma_s = \sum_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} \widetilde{Y_{s,\alpha}''^2} \approx c_{\sigma_s} \sum_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} \left(\widetilde{\overline{Y_{s,\alpha}}^2} - \overline{\widetilde{Y_{s,\alpha}}}^2 \right) \quad (3.39)$$

eingeführt wurde. Die Modellkonstante $c_{\sigma_{\phi}}$ hängt von der Gitterauflösung ab [104] und kann anhand des turbulenten Spektrums abgeschätzt werden [135]. Der Artikel von Cook [40] zeigte, dass $c_{\sigma_{\phi}}$ für skalare Größen mit $Sc_{\phi} \approx 1$ bei steigender Reynolds-Zahl sowie bei größer werdender Gitterauflösung größer wird. Insgesamt nahm $c_{\sigma_{\phi}}$ Werte im Bereich von 0,54 bis 1,75 an. Da die in dieser Arbeit untersuchten Flammen moderate Reynolds-Zahlen bei vergleichbar feiner Gitterauflösung aufweisen, wurde $c_{\sigma_T} = c_{\sigma_Y} = 0,6$ gewählt. Im Gegensatz dazu haben Rußpartikel sehr hohe Schmidt-Zahlen (siehe Abschnitt 4.4.2 und Abb. 4.4.5), wodurch die von Cook [40] vorgeschlagenen $c_{\sigma_{\phi}}$ -Werte nicht für Ruß gelten [162]. In diesem Zusammenhang führten Kurose et al. [162] hochauflösende LIF-Messungen (Laserinduzierte Fluoreszenz) der turbulenten Mischung von Rhodamin B [43, 224] durch, welches mit $Sc = 2500$ eine vergleichbare Schmidt-Zahl wie Rußaggregate mit einem Kollisionsdurchmesser von etwa 25 nm hat (vgl. Abb. 4.4.5) und somit für die Summe der Rußvarianzen σ_s repräsentativ ist. Statistische Auswertungen der LIF-Messungen führten zu einem Wert von $c_{\sigma_{\phi}} = 5$, welcher in dieser Arbeit auf Rußpartikel übertragen wird ($c_{\sigma_s} = 5$).

3.5 Testfilterung

Die Favre-gewichtete Testfilterungsoperation ist analog zu Gl. (3.5) durch

$$\widehat{\phi} = \frac{\overline{\rho} \widetilde{\phi}}{\widehat{\rho}} \quad (3.40)$$

definiert [50] und wird im diskretisierten Fall an einem Punkt i durch Mittelung über N_N Nachbarpunkte gemäß

$$\widehat{\phi}_i = \frac{\overline{\rho}_i \widetilde{\phi}_i + \sum_{j=1}^{N_N} \overline{\rho}_j \widetilde{\phi}_j \zeta}{\overline{\rho}_i + \sum_{j=1}^{N_N} \overline{\rho}_j \zeta} \quad (3.41)$$

realisiert. Die Filterungsoperation und der Wichtungsfaktor ζ werden anhand von Abb. 3.5.1 veranschaulicht. Dieser idealisierte Fall stellt die Testfilterung am Beispiel einer quadratischen Zelle i mit 4 ebenfalls quadratischen und gleich großen Nachbarzellen j dar, wobei bei quadratischen und kubischen Zellen die Filterweite der Kantenlänge entspricht (vgl. Gl. (3.3)). In Abb. 3.5.1 wurde exemplarisch $\widehat{\Delta} = 1,8 \Delta$ gewählt und der Testfilter durch die grau hinterlegte Fläche angedeutet. Die schraffierten Quadrate in den Ecken dieser Fläche tragen nicht zur Testfilterung bei, da in THETA durch die unstrukturierte Gittertopologie kein Zugriff auf die mit einem \times gekennzeichneten Zellen realisiert ist⁴. Der Wichtungsfaktor ζ ist ein Maß für den Anteil der Fläche (im dreidimensionalen Fall des Volumens) einer Zelle j der zur Testfilterung beiträgt. In Abb. 3.5.1 ist ζ das Verhältnis aus grau hinterlegter Fläche zur gesamten Fläche einer Zelle j . Für 2D und 3D kartesische Gitter gilt für $1 \leq \widehat{\Delta}/\Delta \leq 3$

$$\zeta = \frac{\widehat{\Delta} - \Delta}{2 \Delta}, \quad (3.42)$$

wobei die Testfilterung aufgrund

$$\lim_{\widehat{\Delta} \rightarrow \Delta} \zeta = 0 \rightarrow \lim_{\widehat{\Delta} \rightarrow \Delta} \widehat{\phi} = \widetilde{\phi} \quad (3.43)$$

bei kleiner werdender Testfilterweite in eine Gitterfilterung übergeht. Beim oberen Grenzwert $\widehat{\Delta}/\Delta = 3$ gilt $\zeta = 1$. Anschaulich bedeutet das, dass die Nachbarzellen vollständig an der Testfilterung beteiligt sind. Bei der in Kapitel 6 vorgestellten LES einer ruhenden Strahl-

⁴Die Datenstruktur von THETA erlaubt den Zugriff auf Nachbarzellen mit gemeinsamer Zellgrenze, was in diesem Fall nur auf die Zellen $j=1, 2, 3$ und 4 zutrifft.

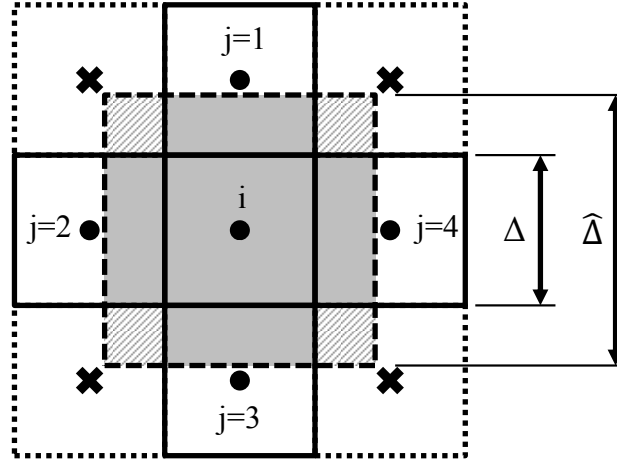


Abbildung 3.5.1: Schematische Darstellung der Testfilterung bei quadratischen Zellen.

flamme wurde ein Hexaedergitter mit geringen Zellwachstumsraten verwendet. Bei dieser Simulation wurde die von Cook [40] angegebene Filterweite $\hat{\Delta} = 2 \Delta$ verwendet, wofür aus Gl. (3.42) ein Wichtungsfaktor $\zeta = 0,5$ folgt. Bei den Brennkammersimulationen in Kapitel 7 wurde hingegen ein unstrukturiertes Gitter verwendet. Da bei solchen Gittern lokal höhere Zellwachstumsraten auftreten können, welche wiederum unter Umständen eine anisotrope Testfilterung bewirken, wurde bei diesen Simulationen mit $\zeta = 0,25$ ein kleinerer Wichtungsfaktor gewählt. Dieser Wert liegt zwischen den Empfehlungen von Cook [40] ($\zeta \approx 0,5$) und Forkel und Janicka [82] ($\zeta = 1/6$).

3.6 Thermo-Chemische Feinstruktur

3.6.1 Grundlagen

Wie eingangs bereits erwähnt wurde, stellt die Berechnung der gefilterten Wärmestrahlungs- und Chemiequellterme, $\overline{\omega}_h$ und $\overline{\omega}_\alpha$, im Allgemeinen eine große Herausforderung dar. Da ω_h und ω_α stark nichtlineare Funktionen der Temperatur, der Gaszusammensetzung und der Rußmorphologie sind (vgl. Gleichungen (2.17) und (2.27)), entstehen bei der räumlichen Filterung dieser Terme ungeschlossene Korrelationen, die häufig als (nicht aufgelöste) Turbulenz-Chemie-Interaktion (TCI) beziehungsweise (nicht aufgelöste) Turbulenz-Strahlungs-Interaktion (TSI) bezeichnet werden. Zur Schließung dieser Korrelationen wurden unterschiedliche Verfahren entwickelt, von denen einige in den Übersichtsartikeln [106, 209, 214] behandelt werden. Dabei zeigen sich hinsichtlich der Komplexität (und somit der Rechenkosten) deutliche Unterschiede und sogar die detailliertesten Ansätze weisen Modellierungsunsicherheiten auf. Ein einfaches in Kombination mit Finiter-Raten-Chemie verwendende

Rechenkosten, insbesondere wenn sie in Kombination mit Finiter-Raten-Chemie und detaillierten Reaktionsmechanismen verwendet werden. An dieser Stelle ist auch zu erwähnen, dass in einigen kürzlich veröffentlichten CFD-Simulationen ohne explizite TRI-Modellierung vergleichbar gute Ergebnisse erzielt wurden [60, 122, 163, 244]. Das kann als erstes Indiz dafür gewertet werden, dass integrale Größen wie der Rußvolumenbruch eine geringe Sensitivität bezüglich der Rußfeinstrukturphysik aufweisen. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, in zukünftigen Arbeiten den Einfluss der Rußfeinstrukturphysik auf die aufgelöste Rußgrößenverteilung mit den oben zitierten detaillierten TRI-Modellen systematisch zu untersuchen. Die in dieser Arbeit verwendeten Ansätze werden in den folgenden Abschnitten im Detail erläutert.

3.6.2 Statistische Modellierung der gefilterten Quellterme

Da die Gültigkeit der QLC-Annahme in den hier untersuchten Testfällen nicht *a priori* gewährleistet werden konnte und damit von einem nicht vernachlässigbaren Einfluss von TRI auf die aufgelöste Rußgrößenverteilung auszugehen ist, werden die gefilterten Quellterme mit einem PDF-Modell berechnet. Bei diesem statistischen Verfahren werden die gefilterten Quellterme (bzw. im Allgemeinen die Erwartungswerte der Quellterme) $\overline{\omega_h}$ und $\overline{\omega_\alpha}$ bei bekannter Verbund-PDF $P(\hat{T}, \hat{\mathbf{Y}}, \hat{\mathbf{Y}}_s)$ durch Integration gemäß

$$\overline{\omega_\alpha(T, \mathbf{Y}, \mathbf{Y}_s)} = \int \int \int \omega_\alpha(\hat{T}, \hat{\mathbf{Y}}, \hat{\mathbf{Y}}_s) P(\hat{T}, \hat{\mathbf{Y}}, \hat{\mathbf{Y}}_s) d\hat{T} d\hat{\mathbf{Y}} d\hat{\mathbf{Y}}_s, \quad (3.45)$$

$$\overline{\omega_h(T, \mathbf{Y}, \mathbf{Y}_s)} = \int \int \int \omega_h(\hat{T}, \hat{\mathbf{Y}}, \hat{\mathbf{Y}}_s) P(\hat{T}, \hat{\mathbf{Y}}, \hat{\mathbf{Y}}_s) d\hat{T} d\hat{\mathbf{Y}} d\hat{\mathbf{Y}}_s \quad (3.46)$$

berechnet. Zur Berechnung von $P(\hat{T}, \hat{\mathbf{Y}}, \hat{\mathbf{Y}}_s)$ lässt sich eine exakte aber ungeschlossene Differentialgleichung herleiten. Einer der wesentlichen Vorteile dieser Transportgleichungs-PDF (TPDF) Verfahren ist, dass der chemische Quellterm in geschlossener Form auftritt. Jedoch hat die PDF-Transportgleichung eine sehr hohe Dimension und kann daher nur in aufwändiger Weise gelöst werden. Daraus resultieren extrem hohe Rechenkosten, wodurch TPDF-Verfahren für komplexe Ruß-LES, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, derzeit nicht praktikabel sind. Im Zielkonflikt zwischen Genauigkeit bzw. Modellqualität und verfügbaren Rechenressourcen wird daher in dieser Arbeit ein deutlich effizienterer Ansatz verwendet, bei dem die PDF durch mathematische Funktionen, sogenannte assumed-PDFs (angenommene Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen, APDFs) approximiert wird. Da ihre Struktur vorgegeben wird, kann sich die Form einer APDF im Gegensatz zur TPDF nur eingeschränkt entfalten. Weil es sehr schwer ist, komplexe, höherdimensionale Verteilungen durch eine einzelne mathematische Funktion zu beschreiben, ist es erforderlich die Verbund-PDF unter der

Annahme von statistischer Unabhängigkeit als Produkt von Randverteilungen zu approximieren

$$P(\hat{T}, \hat{\mathbf{Y}}, \hat{\mathbf{Y}}_s) = P_T(\hat{T}) P_Y(\hat{\mathbf{Y}}) P_{Y_s}(\hat{\mathbf{Y}}_s) . \quad (3.47)$$

Diese Annahme ist jedoch nur in Sonderfällen⁵ erfüllt und stellt somit eine der Schwachstellen von APDF-Verfahren [102] dar. In dieser Arbeit wird die Temperaturverteilung durch eine abgeschnittene Gauß-PDF $P(\hat{T})$ und die statistische Verteilung der gasförmigen Komponenten durch eine multi-variate β -PDF [107] beschrieben. Da bei der verwendeten PDF P_Y eine analytische Integration nur für Elementarreaktionen mit ganzzahligen Stöchiometriekoeffizienten möglich ist, wird der Einfluss von Komponentenfluktuationen bei Globalreaktionen vernachlässigt. Die PDF zur Beschreibung der Rußfeinstrukturdynamik $P_{Y_s}(\hat{\mathbf{Y}}_s)$ wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit implementiert und wird in Abschnitt 3.6.3 näher erläutert. Die PDFs werden durch erste und zweite Momente ($P_T(\hat{T})$ durch die Temperaturvarianz σ_T , $P_Y(\hat{\mathbf{Y}})$ durch die Summe der Komponentenvarianzen σ_Y und $P_{Y_s}(\hat{\mathbf{Y}}_s)$ durch die Summe der Rußvarianzen σ_s) parametrisiert. Die ersten Momente entsprechen bei LES den gefilterten Variablen und die Berechnung der Varianzen wurde in Abschnitt 3.4 behandelt. Da der Rechenaufwand zur Bestimmung der Varianzen vergleichbar gering ist und die temperaturabhängigen Teile der gefilterten Quellterme vorintegriert und in Tabellen als Funktion von \tilde{T} und $\sqrt{\sigma_T}/\tilde{T}$ gespeichert werden, ist dieses APDF Verfahren sehr effizient. Für eine fundierte theoretische Herleitung des Modells wird auf die Arbeiten von Gerlinger [101, 102], Gerlinger et al. [103] und Girimaji [107] verwiesen, Details zur Implementierung und Validierung in THETA finden sich unter anderem in den Arbeiten von Blacha [19] und Di Domenico [53].

Aus den Gleichungen (2.24), (2.25) und (3.47) folgt für den gefilterten Wärmestrahlungsquellterm

$$\bar{\omega}_h = -\frac{4 \sigma_S p_{\text{ref}}}{R_i} \sum_{\alpha} \tilde{Y}_{\alpha} \int \epsilon_{\alpha}^*(\hat{T}) \hat{T}^3 P(\hat{T}) d\hat{T} , \quad (3.48)$$

wobei die Dichte wurde durch das ideale Gasgesetz (Gl. (2.14)) substituiert wurde. Da ω_h eine lineare Funktion der Komponenten- und Rußmassenbrüche ist, wird der Einfluss deren Fluktuationen auf $\bar{\omega}_h$ vernachlässigt. Die Berechnung des gefilterten chemischen Quellterms ist deutlich komplexer und wird in Abschnitt 3.6.4 behandelt.

⁵Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen kann die Annahme von statistischer Unabhängigkeit zwischen Ruß und dem thermo-chemischen Zustand der Gasphase gerechtfertigt sein [191].

3.6.3 PDF der Rußfeinstrukturdynamik

Basierend auf der Arbeit von Mueller und Pitsch [191] wird die räumlich und zeitlich hochgradig intermittente Turbulenz-Ruß-Interaktion durch eine bimodale PDF gemäß

$$P_{Y_s}(\hat{\mathbf{Y}}_s) = \underbrace{a_{Y_s} \prod_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} \delta(\hat{Y}_{s,\alpha} - Y_{s,\alpha}^0)}_{\text{nicht rußende Mode}} + \underbrace{b_{Y_s} \prod_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} \delta(\hat{Y}_{s,\alpha} - Y_{s,\alpha}^*)}_{\text{rußende Mode}} \quad (3.49)$$

beschrieben. Die δ -Funktion eignet sich in besonderer Weise, um die intermittente Natur der Rußfeinstrukturdynamik zu beschreiben [191] und ermöglicht ferner eine sehr effiziente Berechnung der gefilterten Quellterme. Die Form der PDF wird durch die Stärke der Moden (a_{Y_s} und b_{Y_s}) sowie deren Position im Zustandsraum ($Y_{s,\alpha}^0$ und $Y_{s,\alpha}^*$) bestimmt. Zur Berechnung dieser PDF-Parameter werden neben der Normierungsbedingung die ersten und zweiten Momente verwendet

$$\int P_{Y_s}(\hat{\mathbf{Y}}_s) d\hat{\mathbf{Y}}_s = 1, \quad (3.50)$$

$$\int \hat{Y}_{s,\alpha} P_{Y_s}(\hat{\mathbf{Y}}_s) d\hat{\mathbf{Y}}_s = \tilde{Y}_{s,\alpha}, \quad (3.51)$$

$$\int (\hat{Y}_{s,\alpha} - \tilde{Y}_{s,\alpha})^2 P_{Y_s}(\hat{\mathbf{Y}}_s) d\hat{\mathbf{Y}}_s = \widetilde{Y_{s,\alpha}''}^2, \quad (3.52)$$

wobei $\alpha \in [1, N_{\text{bins}}]$. Mit Gl. (3.49) folgt daraus für $\alpha \in [1, N_{\text{bins}}]$

$$a_{Y_s} + b_{Y_s} = 1, \quad (3.53)$$

$$a_{Y_s} Y_{s,\alpha}^0 + b_{Y_s} Y_{s,\alpha}^* = \tilde{Y}_{s,\alpha}, \quad (3.54)$$

$$a_{Y_s} (Y_{s,\alpha}^0 - \tilde{Y}_{s,\alpha})^2 + b_{Y_s} (Y_{s,\alpha}^* - \tilde{Y}_{s,\alpha})^2 = \widetilde{Y_{s,\alpha}''}^2. \quad (3.55)$$

Wie in [191] wird vorausgesetzt, dass sich die Position der nicht rußenden Mode bei $Y_{s,\alpha}^0 = 0$ befindet. Diese Annahme ist nicht nur physikalisch sinnvoll sondern bewirkt auch eine erhebliche Vereinfachung der Quelltermberechnung. Damit liegt ein überbestimmtes System aus $2 N_{\text{bins}} + 1$ Gleichungen zur Bestimmung der $2 + N_{\text{bins}}$ Unbekannten a_{Y_s} , b_{Y_s} und $Y_{s,\alpha}^*$ vor. Um dieses Gleichungssystem eindeutig lösbar zu machen, wird Gl. (3.55) über die Rußkomponenten summiert

$$a_{Y_s} \sum_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} (Y_{s,\alpha}^0 - \tilde{Y}_{s,\alpha})^2 + b_{Y_s} \sum_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} (Y_{s,\alpha}^* - \tilde{Y}_{s,\alpha})^2 = \sum_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} \widetilde{Y_{s,\alpha}''}^2 = \sigma_s. \quad (3.56)$$

Analog zur β -PDF der gasförmigen Komponenten wird hier also die Summe der Varianzen zur Parametrisierung der PDF verwendet. Nun steht mit den Gleichungen (3.53), (3.54) und (3.56) ein System aus $2 + N_{\text{bins}}$ Gleichungen für $2 + N_{\text{bins}}$ Unbekannte zur Verfügung, woraus nach einigen algebraischen Umformungen

$$a_{Y_s} = 1 - b_{Y_s} , \quad (3.57)$$

$$Y_{s,\alpha}^* = \min \left\{ \frac{\tilde{Y}_{s,\alpha}}{b_{Y_s}}, 1 \right\} , \quad (3.58)$$

$$b_{Y_s} = \frac{\sum_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} \tilde{Y}_{s,\alpha}^2}{\sum_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} \tilde{Y}_{s,\alpha}^2 + \sum_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} \widetilde{Y_{s,\alpha}''}^2} \quad (3.59)$$

folgt. In Gl. (3.58) wird $Y_{s,\alpha}^*$ limitiert, um unphysikalische Positionen der PDF im Zustandsraum zu verhindern. Das Limit $Y_{s,\alpha}^* = 1$ wird in praktischen Fällen nur selten und bei sehr kleinen Rußkonzentrationen erreicht, wodurch die Limitierung praktisch keine Auswirkungen auf die Simulationsergebnisse hat. Für die Stärken der PDF-Parameter wird ohne zusätzliche Limitierung der zulässige Wertebereich von $0 \leq a_{Y_s}, b_{Y_s} \leq 1$ eingehalten, jedoch wird b_{Y_s} , um in Gl. (3.58) eine Division durch null zu verhindern, nur in Punkten mit $f_v > 0,1$ ppb⁶ gemäß Gl.(3.59) berechnet. Ansonsten wird $b_{Y_s} = 1$ vorgegeben, was quasi-laminarer Rußchemie entspricht (siehe unten). Im Fall verschwindender Rußfeinstrukturvarianz gilt

$$\lim_{\sigma_s \rightarrow 0} b_{Y_s} = 1 . \quad (3.60)$$

Daraus folgt $Y_{s,\alpha}^* = \tilde{Y}_{s,\alpha}$ und für die PDF gilt in diesem Fall

$$P_{Y_s}(\hat{\mathbf{Y}}_s; \sigma_s = 0) = \prod_{\alpha}^{N_{\text{bins}}} \delta(\hat{Y}_{s,\alpha} - \tilde{Y}_{s,\alpha}) . \quad (3.61)$$

Somit hat P_{Y_s} bei verschwindender Rußfeinstrukturvarianz keinen Einfluss auf die gefilterten Quellterme und das Modell konvergiert bei kleiner werdender Filterweite gegen eine DNS-Lösung⁷.

⁶Der Wert $f_v = 0,1$ ppb wurde in der experimentellen Studie von Qamar et al. [221] als untere Detektionsgrenze des LII-Systems genannt.

⁷Es wurde bereits in Abschnitt 3.4 gezeigt, dass Feinstrukturvarianzen bei kleiner werdender Filterweite verschwinden.

3.6.4 Gefilterter chemischer Quellterm

Unter der Annahme statistischer Unabhängigkeit von nicht aufgelösten Temperatur- und Komponentenfluktuationen führt die Filterung von Gl. (2.27) unter Berücksichtigung der THETA-internen Konvention [53], dass eine reversible Reaktion durch zwei irreversible Reaktionen ersetzt wird und somit nicht mehr explizit zwischen Hin- und Rückreaktionen unterschieden wird, zu

$$\bar{\omega}_\alpha = M_\alpha \sum_{r=1}^{2N_r} (\nu''_{\alpha,r} - \nu'_{\alpha,r}) \underbrace{\bar{k}_r \prod_{\beta=1}^{N_k+1} C_\beta^{O_{\beta,r}}}_{\bar{p}_r}. \quad (3.62)$$

Aufgrund der angenommenen statistischen Unabhängigkeit lässt sich die Berechnung des gefilterten Quellterms $\bar{\omega}_\alpha$ in die Berechnung eines gefilterten Geschwindigkeitskoeffizienten \bar{k}_r und die Berechnung eines gefilterten Komponentenproduktionsterms \bar{p}_r aufteilen. Da \bar{k}_r und der gefilterte Komponentenproduktionsterm der Gasphasenchemie ausführlich in den Vorgängerarbeiten von Blacha [19] und Di Domenico [53] hergeleitet wurden, beschränkt sich dieser Abschnitt auf die Berechnung des gefilterten Komponentenproduktionsterms $\bar{p}_{s,r}$ der Rußreaktionen (darunter fallen alle Reaktionen bei denen mindestens ein Reaktant eine Rußklasse ist). Für eine Reaktion r ist dieser durch Integration gemäß

$$\bar{p}_{s,r} = \int P(\hat{\mathbf{Y}}_s) \prod_{\beta=1}^{N_k+1} \hat{C}_\beta^{O_{\beta,r}} d\hat{\mathbf{Y}}_s \stackrel{\text{Gl. (3.49)}}{=} \int b_{Y_s} \prod_a^{N_{\text{bins}}} \delta(\hat{Y}_{s,\alpha} - Y_{s,\alpha}^*) \prod_{\beta=1}^{N_k+1} \hat{C}_\beta^{O_{\beta,r}} d\hat{\mathbf{Y}}_s \quad (3.63)$$

definiert. Integration und anschließende Substitution von Y_β^* durch Gl. (3.58) führen zu

$$\bar{p}_{s,r} = b_{Y_s} \prod_{\beta=1}^{N_k+1} \left(\frac{\bar{\rho} Y_\beta^*}{M_\beta} \right)^{O_{\beta,r}} = b_{Y_s}^{(1-\mathcal{O}_{s,r})} \underbrace{\prod_{\beta=1}^{N_k+1} \left(\frac{\bar{\rho} \tilde{Y}_\beta}{M_\beta} \right)^{O_{\beta,r}}}_{p_{s,r}}. \quad (3.64)$$

Damit lässt sich der gefilterte Term $\bar{p}_{s,r}$ in eleganter Weise als Funktion des ungefilterten Terms $p_{s,r}$ (entspricht quasi-laminarer Chemie) berechnen. Dabei ist

$$\mathcal{O}_{s,r} = \sum_{\alpha \in \mathcal{M}_{\text{Ruß}}}^{N_k+1} O_{\alpha,r} \quad (3.65)$$

die Summe der Reaktionsordnungen von Rußklassen einer Reaktion r , wobei bei Stößen zwischen Rußklassen $\mathcal{O}_{s,r} = 2$ und bei den anderen Rußreaktionen $\mathcal{O}_{s,r} = 1$ (und folglich

$\bar{p}_{s,r} = p_{s,r}$) gilt. In anderen Worten: Das Modell führt mit Ausnahme von Reaktionen zwischen Rußklassen zu quasi-laminarer Chemie.

3.6.5 Partielle Ableitungen

Die implizite Diskretisierung des chemischen Quellterms (Gl. (2.29)) erfordert unter anderem partielle Ableitungen von $\bar{p}_{s,r}$ nach \tilde{Y}_α . In dieser Arbeit enthält der Variablenvektor bei turbulenter Verbrennung die gefilterten Massenbrüche der $N_k - 1$ linear unabhängigen Komponenten sowie die gefilterte Enthalpie

$$\boldsymbol{\Phi} = [\tilde{Y}_1, \tilde{Y}_2, \dots, \tilde{Y}_{N_k-1}, \tilde{h}]^T. \quad (3.66)$$

Analog zu Gerlinger [102] wird ein zusätzlicher Vektor definiert, der auf Größen beruht von denen der chemische Quellterm explizit abhängt

$$\boldsymbol{\Phi}^1 = [\tilde{Y}_1, \tilde{Y}_2, \dots, \tilde{Y}_{N_k-1}, \tilde{T}, \bar{p}, \sigma_s]^T. \quad (3.67)$$

Da in der vorliegenden Arbeit ein konstanter Referenzdruck zur Berechnung thermodynamischer Größen verwendet wird (vgl. Abschnitt 2.2), ist es im Folgenden nicht erforderlich, eine explizite Druckabhängigkeit zu berücksichtigen. Der Vektor $\boldsymbol{\Phi}^1$ lautet unter dieser Annahme

$$\boldsymbol{\Phi}^1 = [\tilde{Y}_1, \tilde{Y}_2, \dots, \tilde{Y}_{N_k-1}, \tilde{T}, \sigma_s]^T. \quad (3.68)$$

Wie schon im vorherigen Abschnitt beschränken sich die folgenden Herleitungen auf die in dieser Arbeit durchgeführten Erweiterungen. Eine umfassende Herleitung der Quellterm-Jacobi-Matrix Implementierung in THETA wird in [19, 53] durchgeführt. Die partielle Ableitung von $\bar{p}_{s,r}$ (Gl. (3.64)) nach \tilde{Y}_α lautet⁸

$$\left. \frac{\partial \bar{p}_{s,r}}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \right|_{\boldsymbol{\Phi} \setminus \tilde{Y}_\alpha} = \underbrace{\left. \frac{\partial \bar{p}_{s,r}}{\partial \tilde{T}} \right|_{\boldsymbol{\Phi}^1 \setminus \tilde{T}} \left. \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \right|_{\boldsymbol{\Phi} \setminus \tilde{Y}_\alpha}}_I + \underbrace{\left. \frac{\partial \bar{p}_{s,r}}{\partial \sigma_s} \right|_{\boldsymbol{\Phi}^1 \setminus \sigma_s} \left. \frac{\partial \sigma_s}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \right|_{\boldsymbol{\Phi} \setminus \tilde{Y}_\alpha}}_{II} + \underbrace{\left. \frac{\partial \bar{p}_{s,r}}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \right|_{\boldsymbol{\Phi}^1 \setminus \tilde{Y}_\alpha}}_{III}. \quad (3.69)$$

Da sich durch die Erweiterungen der vorliegenden Arbeit keine Änderungen der expliziten Temperaturabhängigkeit von $\bar{p}_{s,r}$ ergaben, wird für eine Herleitung von Term *I* in Gl. (3.69) auf [19, 53] verwiesen. Term *II* wird vernachlässigt da keine explizite Abhängigkeit $\sigma_s = \sigma_s(\tilde{Y}_\alpha)$ vorliegt (σ_s wird durch das Skalenähnlichkeitsmodell (3.39) berechnet). Für Term *III*

⁸Die Schreibweise $\boldsymbol{\Phi} \setminus x$ bedeutet, dass bei der Bildung einer partiellen Ableitung alle Komponenten von $\boldsymbol{\Phi}$ mit Ausnahme von x konstant bleiben [102].

folgt nach Anwendung von Produkt- und Kettenregel

$$\left. \frac{\partial \bar{p}_{s,r}}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \right|_{\Phi^1 \setminus \tilde{Y}_\alpha} = \frac{\partial}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \left\{ \underbrace{b_{Y_s}^{1-\mathcal{O}_{s,r}}}_{:= \Theta} p_{s,r} \right\} = \Theta \left. \frac{\partial p_{s,r}}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \right|_{\Phi^1 \setminus \tilde{Y}_\alpha} + p_{s,r} \frac{\partial \Theta}{\partial b_{Y_s}} \left. \frac{\partial b_{Y_s}}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \right|_{\Phi^1 \setminus \tilde{Y}_\alpha} . \quad (3.70)$$

Die Ableitung

$$\left. \frac{\partial p_{s,r}}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \right|_{\Phi^1 \setminus \tilde{Y}_\alpha} = \frac{\bar{\rho}}{M_\alpha} \left(\frac{O_{\alpha,r}}{\tilde{C}_\alpha} - \frac{O_{N_k}}{\tilde{C}_{N_k}} \right) p_{s,r} \quad (3.71)$$

tritt analog bei laminarer Chemie auf und wurde ausführlich in [19, 53, 102] hergeleitet. Der Term $\partial b_{Y_s} / \partial \tilde{Y}_\alpha$ tritt nur bei Ableitungen nach Rußmassenbrüchen auf. In diesem Fall folgt mit der Quotientenregel

$$\left. \frac{\partial b_{Y_s}}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \right|_{\Phi^1 \setminus \tilde{Y}_\alpha} = \begin{cases} 0 & \forall \alpha \notin \mathcal{M}_{\text{Ruß}} \\ \frac{2 \tilde{Y}_\alpha \sigma_s}{\left(\sigma_s + \sum_{\gamma}^{N_{\text{bins}}} \tilde{Y}_{s,\gamma}^2 \right)^2} & \forall \alpha \in \mathcal{M}_{\text{Ruß}} . \end{cases} \quad (3.72)$$

Für $\partial \Theta / \partial b_{Y_s}$ folgt

$$\frac{\partial \Theta}{\partial b_{Y_s}} = (1 - \mathcal{O}_{s,r}) b_{Y_s}^{-\mathcal{O}_{s,r}} = \frac{1 - \mathcal{O}_{s,r}}{b_{Y_s}} b_{Y_s}^{(1-\mathcal{O}_{s,r})} . \quad (3.73)$$

Einsetzen der Ableitungen (3.71) bis (3.73) in Gleichung (3.70) führt nach einigen algebraischen Umformungen wie zum Beispiel

$$\frac{b_{Y_s} (1 - b_{Y_s})}{\sum_{\gamma}^{N_{\text{bins}}} \tilde{Y}_{s,\gamma}^2} = \frac{\sigma_s}{\left(\sigma_s + \sum_{\gamma}^{N_{\text{bins}}} \tilde{Y}_{s,\gamma}^2 \right)^2} \quad (3.74)$$

zu folgender Formulierung der partiellen Ableitung des Komponentenproduktionsterms von Rußreaktionen nach \tilde{Y}_α

$$\left. \frac{\partial \bar{p}_{s,r}}{\partial \tilde{Y}_\alpha} \right|_{\Phi^1 \setminus \tilde{Y}_\alpha} = \left\{ \underbrace{\frac{\bar{\rho}}{M_\alpha} \left(\frac{O_{\alpha,r}}{\tilde{C}_\alpha} - \frac{O_{N_k}}{\tilde{C}_{N_k}} \right)}_{\text{Terme analog zu laminarer Chemie}} + \underbrace{\frac{2 M_\alpha}{\bar{\rho}} (1 - \mathcal{O}_{s,r}) \frac{\tilde{C}_\alpha (1 - b_{Y_s})}{\sum_{\gamma}^{N_{\text{bins}}} \tilde{Y}_{s,\gamma}^2}}_{\text{TRI-Terme. Treten nur für } \alpha \in \mathcal{M}_{\text{Ruß}} \text{ auf.}} \right\} \bar{p}_{s,r} . \quad (3.75)$$

In konsistenter Weise verschwinden die zusätzlichen Terme die aus der Turbulenz-Ruß-Interaktion resultieren im DNS Limit $\sigma_s \rightarrow 0$.

3.7 Qualität einer LES

Wie eingangs dieses Kapitels bereits erwähnt wurde ist das Rechengitter ein Teil des LES-Modells und muss über eine hinreichend feine Auflösung verfügen, um den Inertialbereich des turbulenten Spektrums teilweise aufzulösen. Das Rechengitter hat also einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität einer LES und sollte daher entsprechend überprüft werden. Ein häufig dazu verwendetes Kriterium ist das Verhältnis von aufgelöster zu totaler turbulenter kinetischer Energie

$$r_{\text{tke}} = \frac{\frac{1}{2} \langle \tilde{u}_i' \tilde{u}_i' \rangle}{\frac{1}{2} \langle \tilde{u}_i' \tilde{u}_i' \rangle + k_{\text{sgs}}} . \quad (3.76)$$

Dabei kann die nicht aufgelöste turbulente kinetische Energie bei algebraischen Feinstrukturmodellen durch

$$k_{\text{sgs}} = \left(\frac{\mu_t}{\rho C_w \Delta} \right)^2 \quad (3.77)$$

abgeschätzt werden (vgl. Gl. (6.31) in [88]). Laut Pope [215] muss für eine hinreichende Auflösung $r_{\text{tke}} \geq 0,8$ gelten. Neben dem Pope-Kriterium wird die Gitterauflösung auch häufig basierend auf dem Viskositätenverhältnis

$$r_\mu = \frac{\mu_t}{\mu} \quad (3.78)$$

beurteilt, welches bei einem hinreichend feinen Gitter $\mathcal{O}(10^1)$ oder kleiner zu sein hat [130]. Lourier et al. [171] führten zusätzlich das Verhältnis von aufgelöster zu totaler Temperaturvarianz

$$r_T = \frac{\langle \tilde{T}' \tilde{T}' \rangle}{\langle \tilde{T}' \tilde{T}' \rangle + \langle \sigma_T \rangle} \quad (3.79)$$

ein, um die Qualität der Auflösung des skalaren Transports zu beurteilen.

Globale Qualitätskriterien wie r_{tke} , r_μ oder r_T haben den Vorteil, dass sie einfach zu berechnen und auszuwerten sind, allerdings sind es notwendige und keine hinreichenden Qualitätskriterien [48, 49]. Lokale Kriterien wie turbulente Spektren oder Zweipunktkorrelationen sind

verlässlicher⁹, deren Auswertung kann aber bei komplexen LES sehr aufwändig und daher nicht praktikabel sein. Bei Verbrennungs-LES ist zudem auf eine gute räumliche Auflösung der Flammenfront zu achten.

⁹Anhand turbulenter Spektren kann überprüft werden, ob der Inertialbereich des turbulenten Spektrums aufgelöst wird. Aus Zweipunktkorrelationen kann abgeleitet werden durch wie viel Gitterpunkte turbulente Strukturen aufgelöst werden [48, 49].

4 PAH- und Rußmodellierung

In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit weiterentwickelten PAH- und Rußmodelle im Detail beschrieben. Die beiden Modelle weisen einige Parallelitäten auf, die bei der Implementierung genutzt wurden. Zum einen werden sowohl Ruß als auch PAHs durch Sektionalansätze beschrieben. Ferner treten in beiden Fällen analoge physikalische und chemischen Prozesse auf (Bildung, Wachstum durch C_2H_2 -Anlagerung, Kollisionen und Oxidation), die sich oft nur im Detail unterscheiden. In den folgenden Abschnitten werden außerdem die notwendigen Grundlagen der Aerosoldynamik und die Modellierung der Gasphasenchemie erläutert.

4.1 Gasphasenchemie

Die chemische Kinetik der Gasphase wird durch einen Reaktionsmechanismus mit 43 Komponenten und 304 Elementarreaktionen beschrieben. Dieser Mechanismus beinhaltet die Bildung von kleinen Aromaten wie Benzol und Toluol und ist für die Pyrolyse und die Verbrennung von kleinen Kohlenwasserstoffen wie Methan oder Ethylen bei atmosphärischem und erhöhtem Druck validiert [248]. Der Mechanismus wurde durch Reduktion detaillierter Reaktionsmechanismen [247, 249] hergeleitet und in den Arbeiten von Blacha et al. [19, 20] weiter optimiert.

Neben einer möglichst hohen Genauigkeit bei vertretbarem Rechenaufwand ist für CFD-taugliche Mechanismen eine geringe Steifigkeit von entscheidender Bedeutung [102]. Bei Large Eddy Simulationen mit dem Mechanismus von Blacha et al. [19, 20] traten allerdings erhebliche Stabilitätsprobleme auf, die auf sehr hohe Reaktionsraten einzelner Reaktionen bei niedrigen Temperaturen und daraus resultierenden positiven Eigenwerten zurückzuführen waren. Zur Verbesserung der Stabilität wurden daher die in Tabelle 4.1 zusammengefassten Änderungen vorgenommen. Für die CH_3O_2 -Bildung werden nun Arrheniusparameter von Slavinskaya et al. [250] verwendet (Standardmodell). Diese führen zu einem ähnlichen Geschwindigkeitskoeffizienten wie die Parameter von Tsang und Hampson [268]. Wie in Abb. 4.1.1 dargestellt werden dadurch im Vergleich zu den von Blacha et al. [20] verwendeten Parametern kleinere Geschwindigkeitskoeffizienten bei niedrigeren Temperaturen und dadurch letztendlich eine

Tabelle 4.1: Überarbeitete Geschwindigkeitskoeffizienten $k = k_0 T^\alpha \exp(-T_a/T)$ im Gasphasenmechanismus. Die Geschwindigkeitskoeffizienten des Standardmodells sind von Slavinskaya et al. [250]. Die Einheiten sind mol, cm, s und K.

Reaktion			Blacha et al. [20]			Standardmodell		
			k_0	α	T_a	k_0	α	T_a
$\text{CH}_3 + \text{O}_2$	=	CH_3O_2	25,5E+00	0	-22710,6	4E+54	-15	-3000,01
C_5H_5	=	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{C}_2\text{H}_2$	5E+13	0	16800			
$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{C}_2\text{H}_2$	=	C_5H_5				2,4E+11	0	5030

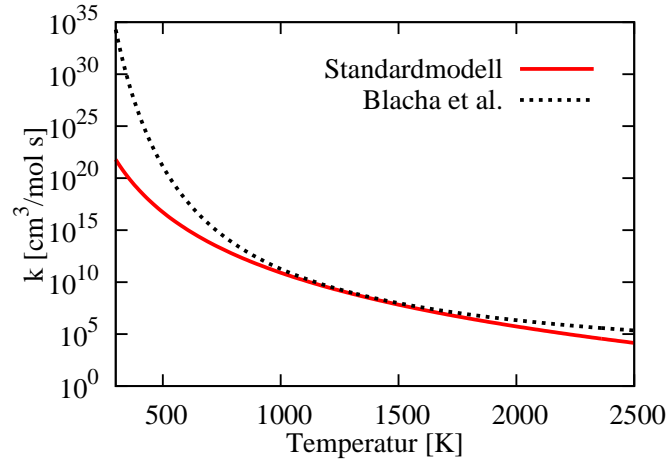


Abbildung 4.1.1: Geschwindigkeitskoeffizienten k der Reaktion $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$ gemäß Tabelle 4.1.

geringere Steifigkeit des diskretisierten Gleichungssystems erzielt. Bei höheren Temperaturen ergeben sich vergleichbar kleine Änderungen. In analoger Weise werden für die Bildung des Cyclopentadienyl-Radikals (C_5H_5) Arrheniusparameter aus dem neueren Mechanismus von Slavinskaya et al. [249] verwendet. Der Einfluss dieser Änderungen auf die Eigenschaften des Mechanismus wird im Folgenden diskutiert.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Flammen ist eine genaue Vorhersage von turbulenten Brenngeschwindigkeiten s_T sehr wichtig. Das gilt in besonderem Maße für die sehr sensitive turbulente, abgehobene Strahlflamme in Kapitel 6. Nach Poinso [212] gilt für s_T bei kleinen Geschwindigkeitsfluktuationen u' die empirische Korrelation von Abdal-Masseh et al. [1] und Gülder [113]

$$\frac{s_T}{s_L} = 1 + \frac{u'}{s_L} , \quad (4.1)$$

Demnach ist s_T eine Funktion der laminaren Flammgeschwindigkeit s_L und der lokalen Geschwindigkeitsfluktuation u' . Während u' eine Feldgröße ist, wird s_L durch den Reaktionsmechanismus bestimmt und hängt, bei gegebenem Brennstoff, im Wesentlichen vom

Äquivalenzverhältnis, vom Druck und von der Temperatur des unverbrannten Gemischs ab. Zur Validierung des Gasphasenmechanismus zeigt Abb. 4.1.2 einen Vergleich von berechneten und gemessenen [75, 119, 136] laminaren Flammgeschwindigkeiten. Die Rechnungen wurden mit dem kommerziellen Programm Chemical Workbench 4.1 [32] durchgeführt. Der Vergleich beider Mechanismen zeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen Änderungen nur einen geringen Einfluss auf die laminare Flammgeschwindigkeit haben und dass beide Mechanismen sehr gut mit den Messwerten übereinstimmen.

Eine weitere wichtige Anforderung an den Gasphasenmechanismus ist eine möglichst genaue Vorhersage der momentanen Gaszusammensetzung während des Verbrennungsprozesses. In der vorliegenden Arbeit sind diesbezüglich gasförmige Rußvorläufer wie Acetylen, Benzol oder Toluol sowie die Rußoxidatoren OH und O₂ von besonders hoher Relevanz. In Kapitel 5 werden daher gemessene und berechnete Molenbrüche dieser Komponenten miteinander verglichen, wobei im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung vorliegt.

4.2 Aerosoldynamik

Die zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung PSD (*particle size distribution*) eines Aerosols wird (in einem Punkt) durch die Smoluchowski Koagulationsgleichung [253] beschrieben

$$\frac{\partial n(d,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^d \beta(d-d',d') n(d-d',t) n(d',t) dd' - \int_0^\infty \beta(d,d') n(d,t) n(d',t) dd' . \quad (4.2)$$

Dabei ist $n(d,t)$ die Teilchendichte in Abhängigkeit des Teilchendurchmessers und der Zeit und $\beta(d,d')$ die Stoßfrequenz zweier Teilchen. Da eine exakte Lösung von Gl. (4.2) bei praktischen Problemen nicht möglich ist, erfolgt meist eine statistische Approximation der Smoluchowski Koagulationsgleichung. Dazu werden neben Monte-Carlo Verfahren [185] und der Method of Moments [229] häufig Sektionalansätze [100] verwendet. Bei letzteren wird $n(d,t)$, wie in Abbildung 4.2.1 skizziert, durch eine endliche Anzahl von Sektionen mit gemittelten chemischen und physikalischen Stoffgrößen diskretisiert. Dabei ist zunächst zu beachten, dass die Diskretierungsweite fein genug und die Anzahl der Sektionen hoch genug gewählt werden, um die PSD aufzulösen (im vorliegenden Beispiel ist die Diskretisierung durch 5 Sektionen nicht fein genug, um die Bimodalität der PSD abzubilden). Außerdem ist die geometrische Bedingung von Gelbard und Seinfeld [100] einzuhalten (siehe Abschnitt 4.4.2). Der SPAMM-Ansatz (*Simultaneous Particle and Molecule Modeling*) von Pope und Howard [213] stellt eine Analogie zwischen Aerosoldynamik und Reaktionskinetik her, so dass Kollisionen der

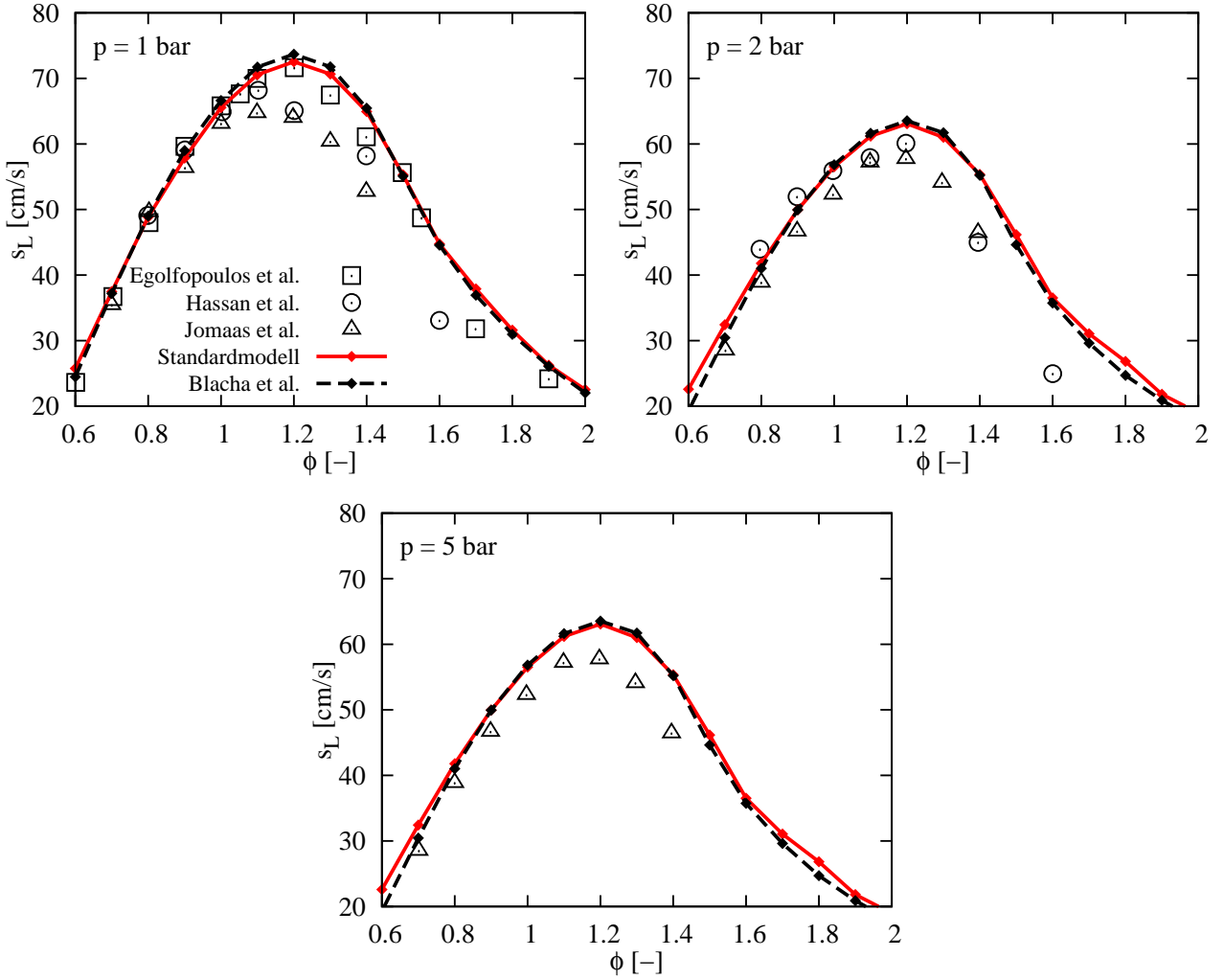


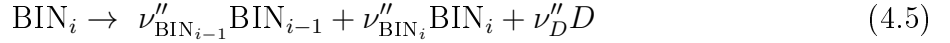
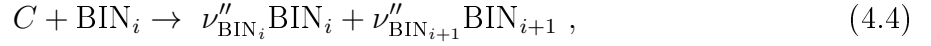
Abbildung 4.1.2: Gemessene und berechnete laminare Flammengeschwindigkeiten eines C_2H_4 /Luft-Gemischs bei unterschiedlichen Drücken. Die offenen Symbole sind Messwerte von Jomaas et al. [136], Egolfopoulos et al. [75] und Hassan et al. [119].

Sektionen BIN_i und BIN_j in Form der Globalreaktion



beschrieben werden können. Dadurch kann auf elegante Weise eine vollständige Kopplung zwischen einem FRC-Verbrennungsmodell und einem sektionalen Aerosolmodell (in dieser Arbeit PAH- und Rußmodell) hergestellt werden. Eine variable chemische Zusammensetzung des Aerosols (wie beispielsweise ein sinkendes H/C-Verhältnis mit steigender Größe von Rußpartikeln) kann durch Abscheidung von entsprechenden chemischen Komponenten (z. B. der Komponente A in Reaktion (4.3)) berücksichtigt werden. Zur Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten ν''_{BIN_i} und $\nu''_{\text{BIN}_{i+1}}$ sind Angaben über die Verteilung der Teilchendichte

innerhalb einer Sektion (auch als intra-sektionale Verteilungsfunktion bezeichnet) erforderlich [213]. In dieser Arbeit wird analog zur Vorgängerarbeit von Blacha [19] angenommen, dass die Teilchendichte innerhalb einer Sektion konstant ist (vgl. Abb. 4.2.1). Analog zur Kollision von Sektionen sind die Anlagerung und die Abscheidung von chemischen Komponenten an der Oberfläche von Aerosolteilchen gemäß



definiert. Insbesondere wenn das Aerosol eine variable chemische Zusammensetzung aufweist oder wenn zur Abscheidung einer Komponenten ein Stoßpartner benötigt wird, tritt eine Überlagerung dieser Reaktionen gemäß



auf. Die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionen (4.3), (4.4), (4.5) und (4.6) werden durch ein iteratives Verfahren von Blacha [19] derart berechnet, dass sowohl die Masse als auch die Atomanzahl erhalten werden.

Während die Reaktionsraten von chemischen Reaktionen an der Aerosoloberfläche (Reaktionen vom Typ (4.4), (4.5) und (4.6)) in Analogie zu Gasphasenreaktionen definiert sind (siehe Abschnitte 4.3.2 und 4.4.4) wird der reaktionsspezifische Quellterm von Kollisionen (Reaktion (4.3)) gemäß der kinetischen Gastheorie berechnet:

$$\omega_{i,j}^R = 2,2 N_a \gamma_{i,j} \beta_{i,j} [\text{BIN}_i][\text{BIN}_j] . \quad (4.7)$$

Dabei ist 2,2 der van der Waals Verstärkungsfaktor [117, 125], N_a die Avogadro-Konstante und $\gamma_{i,j}$ eine Stoßeffizienz. Die Stoßfrequenz $\beta_{i,j}$ wird, wie in der Arbeit von Blacha et al. [20], in Abhängigkeit des Kollisionsdurchmessers $d_{c,i}$ und des Diffusionskoeffizienten D_i gemäß

$$\beta_{i,j} = 2\pi (D_i + D_j) (d_{c,i} + d_{c,j}) \beta_{\text{cor}} \quad (4.8)$$

berechnet [90, 153]. Dabei gewährleistet die Korrekturfunktion β_{cor} von Fuchs [90] die Gültigkeit von Gl. (4.8) im gesamten Knudsen-Zahlenbereich. Für den Diffusionskoeffizienten der Klasse i wird mit der Boltzmann-Konstanten k_B gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung

$$D_i = \frac{k_B T C_{\text{cun}}}{3\pi \mu d_{c,i}} \quad (4.9)$$

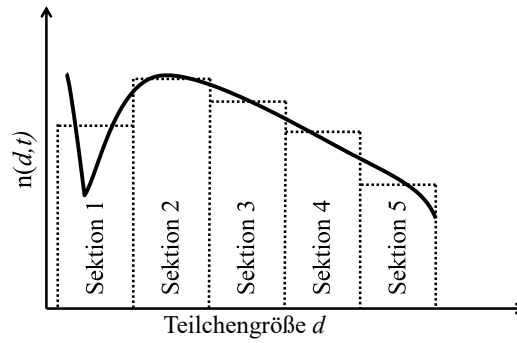


Abbildung 4.2.1: Beispielhafte Teilchengrößenverteilung $n(d,t)$ (durchgezogene Linie) und deren Diskretisierung durch 5 Sektionen mit konstanter intra-sektionaler Teilchenzahl (gestrichelte Linie).

berechnet. Die Cunningham Slip Korrektur C_{cun} ist eine Funktion der Knudsen-Zahl und wird gemäß [90] berechnet. Durch geeignete Definition von $d_{c,i}$ sind die Gleichungen (4.8) und (4.9) auch für Aerosole mit nicht kugelförmigen Teilchen gültig (wie z. B. fraktalen Aggregaten) [193]. Die Stoßfrequenz $\beta_{i,j}$ (Gl. (4.8)) wird mit einem Kurvenanpassungsverfahren von Blacha [20] in Arrheniusform gebracht.

4.3 PAH Modell

Wie in Abb. 4.3.1 dargestellt, werden polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) durch drei logarithmisch skalierte Massenklassen beschrieben. Um alle PAHs aufzulösen, wurde eine kleinste PAH-Masse von 100 g/mol gewählt (Naphthalin ist mit einer Molmasse von 128 g/mol das kleinste PAH). Ferner wurde angenommen, dass die maximale PAH-Masse der kleinsten Rußmasse entspricht. Letztere muss derart gewählt werden, dass die kleinsten Rußteilchen physikalisch sinnvolle Durchmesser aufweisen (vgl. Gleichung (4.24)). Eine weitere Einschränkung für die maximale PAH-Masse ergibt sich aus der Annahme chemischer Analogie zwischen PAH-Klassen und kleinen PAHs, wie sie in Gasphasenmechanismen auftreten (siehe auch Abschnitt 4.3.2). Außerdem stehen für sehr große PAHs nur wenig thermodynamischen Stoffgrößen zur Verfügung (Abschnitt 4.3.1). Daher ist davon auszugehen, dass Modellierungsunsicherheiten mit steigender PAH-Masse größer werden. In dieser Arbeit wurde eine maximale PAH Masse von 800 g/mol gewählt. Dieser Wert ist kleiner als in anderen PAH Modellen [47, 237], führt aber zu realistischen Durchmessern der kleinsten Rußteilchen (siehe Abschnitt 4.4.2). Um eine reversible PAH Oberflächenchemie zu berücksichtigen, wird jeder PAH-Klasse PAH_i eine PAH-Radikal-Klasse PAH_i^* zugeordnet.

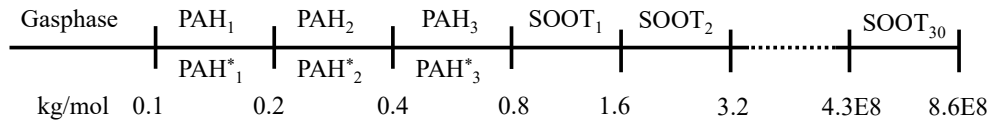


Abbildung 4.3.1: Diskretisierung von PAH-Molekülen, PAH-Radikalen und Ruß.

4.3.1 PAH Thermodynamik

Thermodynamische Größen wie H/C-Verhältnisse oder spezifische Enthalpien von PAH- bzw. PAH*-Klassen werden durch Inter- und Extrapolation aus Daten von 43 Referenz-PAHs [289] im Bereich von Benzol bis Tetrabenzoperylene bestimmt. Transportgrößen werden in ähnlicher Weise aus Daten von Richter et al. [228] gewonnen. Dieses Vorgehen ist in der Arbeit von Blacha et al. [20] im Detail erläutert.

Während angenommen wird, dass die Transportgrößen von PAH_i^* und PAH_i identisch sind, wird eine Approximation für die spezifische Enthalpie von PAH-Radikalen benötigt. Abbildung 4.3.2 zeigt anhand von Pyren, dass die Enthalpiedifferenz zwischen einem PAH-Molekül und dem zugehörigen PAH-Radikal¹

$$\Delta h^* = h_{\text{PAH}_i^*} - h_{\text{PAH}_i} \quad (4.10)$$

näherungsweise konstant über der Temperatur ist. Die Analyse von ausgewählten unsubstituierten PAHs im Bereich von Naphthalin bis Ovalene mit thermodynamischen Daten von Burcat et al. [29] und Richter et al. [227] zeigte, dass Δh^* nahezu unabhängig von der Größe des PAH-Moleküls ist. Mit $\Delta h^* = 2,5 \times 10^5 \text{ J/mol}$ beträgt die maximale Abweichung zwischen h_{PAH^*} -Werten aus thermodynamischer Daten [29, 227] und gemäß Gl. (4.10) berechneten h_{PAH^*} -Werten im Temperaturbereich $500 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$ etwa 5 %. Das ist hinreichend genau, da die spezifische Enthalpie in dieser Arbeit lediglich zur Berechnung von mittleren Stoffgrößen, wie beispielsweise Temperaturen, verwendet wird. Außerdem ist die Konzentration von PAH_i^* klein gegenüber der Konzentration von PAH_i (siehe Abbildung 5.1.7). Es kann also davon ausgegangen werden, dass Stoffgrößen von PAH Radikalen einen geringen Einfluss auf den thermodynamischen Zustand des Gasgemischs haben. Die thermodynamischen Daten der PAH Klassen sollten allerdings nicht zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten verwendet werden, da Interpolationsfehler dadurch exponentiell verstärkt werden können [20].

¹Die spezifischen Enthalpien von unterschiedlichen Pyrenradikalen sind nahezu identisch [29].

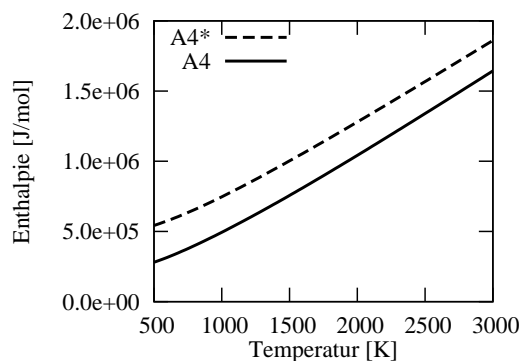


Abbildung 4.3.2: Spezifische Enthalpie von Pyren (A4) und dem Pyren Radikal (A4*).

4.3.2 PAH Chemie

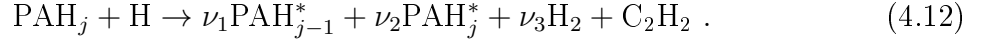
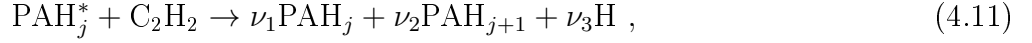
Die chemische Kinetik der PAHs ist in vier Prozesse unterteilt: Interaktion zwischen PAH_1 und der Gasphase, Wasserstoffabstraktion, Acetylenanlagerung und PAH-Oxidation. Die Reaktionskinetik zur Beschreibung dieser Prozesse ist in Analogie zu kleineren PAHs definiert. Die einzelnen chemischen Reaktionen der PAH Chemie sind in Tabelle 4.2 auf Seite 85 aufgeführt. Dabei wurden stöchiometrische Koeffizienten ν eingeführt, um Massen- und Elementerhaltung² zu gewährleisten. Die benötigten Reaktionsratenparameter sind aus einem detaillierten Reaktionsmechanismus, der die Reaktionskinetik von PAHs bis zu Benzo(a)pyren beschreibt [249], abgeleitet. Da die thermodynamischen Daten der PAH-Klassen nicht zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten verwendet werden sollen (vgl. Abschnitt 4.3.1), wurden die Reaktionsratenparameter der Rückreaktionen ebenfalls direkt von kleinen PAHs abgeleitet. Sensitivitätsstudien zeigen, dass dieses Vorgehen gerechtfertigt ist [67].

Die PAH_1 -Gasphasen-Interaktion beschreibt Bildung und Verbrauch von PAH_1 durch Reaktionen mit kleineren Molekülen, welche im Gasphasenmechanismus enthalten sind, wie beispielsweise Benzol oder Toluol. Blacha et al. [20] definierten 19 reversible Reaktionen zur Beschreibung der PAH_1 -Gasphasen-Interaktion. Dieses Modell wurde in der vorliegenden Arbeit durch sechs Reaktionen (siehe Tabelle 4.2) aus dem Mechanismus von Slavinskaya et al. [249] erweitert, um die Interaktion von Gasphase und PAH_1^* zu beschreiben.

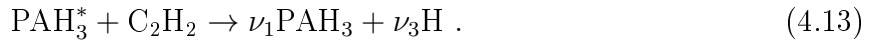
Wasserstoffabstraktion ist der erste Schritt des auf Frenklach und Wang [85, 86] zurückgehenden HACA (*hydrogen abstraction/ acetylene addition*) Mechanismus und wird in dieser Arbeit durch Reaktionen mit H-Atomen, O-Atomen, Hydroxyl (OH) sowie durch unimolekularen Zerfall modelliert. Die Geschwindigkeitskoeffizienten (siehe Tabelle 4.2) sind von analo-

²Bei der PAH_1 -Gasphasen-Interaktion wird dadurch lediglich die Massenerhaltung gewährleistet. Elementerhaltung ließe sich über eine Abscheidung von H_2 erzielen. Da das bei einigen Reaktionen zu einer Erhöhung der Reaktionsmolekularität führen würde und somit einen erheblichen Einfluss auf die Quelltermberechnung hätte, wurde in dieser Arbeit davon abgesehen.

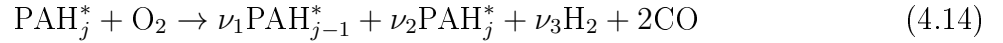
gen PAH-Reaktionen aus [249] übernommen. Der zweite Schritt des HACA-Mechanismus ist die Anlagerung von C_2H_2 an eine reaktiven Stelle eines PAH-Radikals. Dazu wurde in dieser Arbeit die folgende reversible Formulierung entwickelt:



Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen (4.11) und (4.12) wurden unter der Annahme chemischer Analogie zum Pyrenradikal hergeleitet [249]. Eine detaillierte Betrachtung erfordert die C_2H_2 -Anlagerung an die größte PAH-Klasse ($j = 3$ in Gl. (4.11)). Blacha et al. [20] ersetzen in diesem Fall PAH_{j+1} durch $SOOT_1$ und ermöglichten dadurch, dass C_2H_2 -Anlagerung zur Rußnukleation beiträgt. Diese Annahme steht jedoch im Gegensatz zu aktuellen Rußmodellen mit detaillierter PAH-Chemie bei denen Rußnukleation ausschließlich durch PAH-Dimerisierung [15, 149, 228] modelliert wird. Für $j = 3$ wird in dieser Arbeit daher $\nu_2 = 0$ gesetzt und aus Gl. (4.11) folgt



PAH-Oxidation ist in analoger Weise implementiert, ein Beispiel dafür ist PAH-Oxidation durch molekularen Sauerstoff:

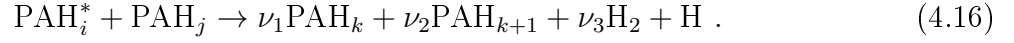
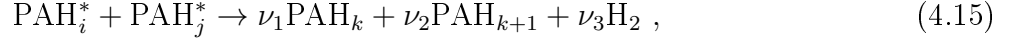


Da der Übergang von PAHs zur Gasphase bereits durch die PAH_1 -Gasphasen-Interaktion erfasst ist, wird bei $j = 1$ in den Reaktionen (4.12) und (4.14) $\nu_1 = 0$ gesetzt. Die komplette Liste von PAH-Oxidationsreaktion ist in Tabelle 4.2 aufgeführt.

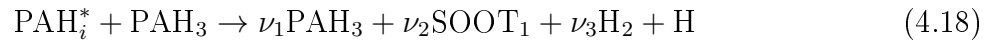
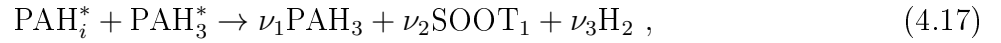
4.3.3 PAH-Kollisionen, PAH-Kondensation und Rußnukleation

Bei PAH-Kollisionen wird zwischen einem molekularen Wachstumsmechanismus (der reaktive Stellen für chemische Reaktionen benötigt) und Koagulationsprozessen basierend auf Stoßfrequenzen aus der kinetischen Gastheorie (vgl. Gleichung (4.8)) unterschieden. Die Koagulationsprozesse benötigen keine reaktiven Stellen, allerdings haben Moleküle und Partikel mit kleiner Molmasse sehr kleine Stoßeffizienzen [45]. So führt die Korrelation von Saggese et al. [237] zu Effizienzen der Ordnung $\mathcal{O}(10^{-3})$ für Kollisionen, an denen PAH_3 beteiligt ist. Aufgrund derart kleiner Werte wurde in dieser Arbeit angenommen, dass der Beitrag von PAH-Koagulation zum PAH-Wachstum vernachlässigbar klein ist. Diese Annahme wurde beispielsweise auch in den Arbeiten von Richter et al. [228] und Slavinskaya und Frank [247]

getroffen. In Modellen, die die Bildung sehr großer PAH-Moleküle beschreiben, wird PAH-Koagulation allerdings berücksichtigt [47, 237]. Kollisionen zwischen PAH-Radikalen sowie zwischen PAH-Radikalen und PAH-Molekülen sind für $i, j \in [1, 3]$ und $k = \max(i, j)$ durch die folgenden Globalreaktionen gegeben:



Analog zur Arbeit von D'Anna et al. [46] wird für diese Kollisionen eine Stoßeffizienz von $\gamma_{i,j} = 1$ angenommen. Die Produkte der Reaktionen (4.15) und (4.16) sind (stabile) PAH-Moleküle. Um die Elementerhaltung bei einem größenabhängigen H/C-Verhältnis einzuhalten, führen die Reaktionen (4.15) und (4.16) zu einer Abscheidung von molekularem Wasserstoff. Das H-Atom in Reaktion (4.16) gewährleistet die Erhaltung reaktiver Stellen. Alle PAH-Kollisionen an denen PAH_3 oder PAH_3^* beteiligt ist, tragen zur Rußnukleation bei. In diesen Fall wird PAH_{k+1} durch SOOT_1 ersetzt, wodurch Reaktionen (4.15) und (4.16) für $1 \leq i \leq 3$ zu



werden. Die Kondensation von PAH_i und PAH_i^* an der Oberfläche von Rußteilchen wird für $1 \leq i \leq 3$ and $1 \leq j < 30$ durch



modelliert. Auf vorherigen Arbeiten [20] basierend wird dafür eine konstante Stoßeffizienz von $\gamma_{i,j} = 0,3$ verwendet.

Die Quellterme von PAH-Kollisionen und PAH-Kondensation haben die Form von Gleichung (4.7). Zur Berechnung der Stoßfrequenz gemäß Gl. (4.8) werden Kollisionsdurchmesser $d_{c,i}$ benötigt, welche für PAH_i und PAH_i^* durch

$$d_{c,i} = d_A \sqrt{\frac{2 n_{C,i}}{3}} \quad (4.21)$$

approximiert werden [85]. Dabei ist $d_A = 1,395 \sqrt{3} \text{ \AA}$ die Größe eines aromatischen Rings und $n_{C,i}$ die Anzahl an Kohlenstoffatomen von PAH_i oder PAH_i^* .

4.4 Rußmodell

In den folgenden Abschnitten wird das Rußmodell hergeleitet. Zunächst werden die aus der Vorgängerarbeit [19] übernommenen Verfahren zur Berechnung der thermodynamischen Rußeigenschaften kurz aufgeführt. Anschließend wird die Modellierung der Rußmorphologie im Detail behandelt. Dort wird zwischen koaleszentem Rußwachstum, bei dem die Rußpartikel ihre Kugelform behalten, und Rußaggregation, bei der sich die Partikel bei konstantem Durchmesser zu kettenförmigen Aggregaten zusammenlagern, unterschieden (vgl. Abb. 1.4.1). Bei gleicher Masse haben Aggregate eine deutlich größere Oberfläche und andere Stößeigenschaften als ein einzelnes kugelförmiges Teilchen. Um eine möglichst realitätsnahe Beschreibung der Rußmorphologie zu erzielen, wird in dieser Arbeit ein Aggregationsfaktor eingeführt, durch den eine Überlagerung der beiden Prozesse (Koaleszenz und Aggregation) modelliert wird. Abschließend wird auf die überarbeitete Rußoberflächenchemie eingegangen. Dort wurden temperaturabhängige Korrekturfunktionen eingeführt, um die chemischen Unterschiede zwischen der Rußoberfläche und kleinen Aromaten (für die die entsprechenden Reaktionsraten verfügbar sind) zu beschreiben.

4.4.1 Stoffgrößen von Ruß

Das Vorgehen zur Bestimmung der Stoffgrößen von Ruß wurde aus den Vorgängerarbeiten von Blacha übernommen [19, 20] und wird daher an dieser Stelle nur kurz erläutert. Es wird eine konstante Rußdichte von $\rho_s = 1800 \text{ kg/m}^3$ [59, 228] angenommen. Aufgrund dieser hohen Dichte kann die Rußenthalpie bereits bei Rußvolumenbrüchen der Ordnung $\mathcal{O}(10^0)$ ppm einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Temperatur haben. Blacha et al. [20] zeigten, dass die Vernachlässigung der Rußenthalpie ($h_{\text{Ruß}} = 0$) in einem perfekt gemischten Reaktor zu einem unphysikalischen Temperaturanstieg von etwa 300 K führt und trafen daher die Annahme, dass die Rußenthalpie der Enthalpie von Acetylen entspricht ($h_{\text{Ruß}} = h_{\text{C}_2\text{H}_2}$). Da Acetylen eine bedeutende und in vielen Fällen die dominierende Rußwachstumskomponente ist, konnte dadurch der unphysikalische Temperaturanstieg verhindert werden. Das Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) Verhältnis eines Rußpartikels sinkt mit steigender Partikelmasse. In dieser Arbeit wird die folgende, von Blacha et al. [20] entwickelte Korrelation zwischen H/C-Verhältnis und Partikelmasse verwendet

$$\text{H/C} = 0,4405M^{-0,10524} . \quad (4.22)$$

Diese Korrelation basiert auf Daten von Richter et al. [228]. Die molare Masse sowie das H/C Verhältnis sind in Abb. 4.4.1 in Abhängigkeit der Rußklasse aufgetragen (Die Berechnung

der molaren Masse wird im folgenden Abschnitt erläutert).

4.4.2 Modellierung der Rußmorphologie

Die Anzahl der Sektionen zur Diskretisierung der Rußgrößenverteilung hängt von der größten und der kleinsten aufzulösenden Teilchenmasse sowie vom Skalierungsfaktor

$$x_M := \frac{M_{i+1}}{M_i} = 2 \quad (4.23)$$

ab. Mit $x_M = 2$ wurde in dieser Arbeit der kleinste Wert gewählt, der die geometrische Bedingung (*geometric constraint*) von Gelbard und Seinfeld [100] ($x_M \geq 2$) erfüllt. Das erzeugt die feinst-mögliche Auflösung der PSD bei logarithmischer Skalierung. Da Blacha [19] zeigte, dass bereits eine moderate Erhöhung des Faktors x_M von 2 auf 2,25 zu deutlichen Änderungen berechneter PSDs und damit zu einem Genauigkeitsverlust führt, wurde in dieser Arbeit nicht versucht, Rechenzeit durch Erhöhung von x_M zu sparen. Wie aus Abb. 4.3.1 hervorgeht, schließt die kleinste Rußklasse beim vorliegenden Modell direkt an die größte PAH-Klasse an und deckt somit den Molmassenbereich von 800 bis 1600 g/mol ab. Die kleinsten Rußpartikel haben also eine mittlere Molmasse von $M_1 = 1200$ g/mol und damit gemäß Gl. (4.24) einen Primärteilchendurchmesser von $d_{p,1} = 1,28$ nm. Diese Werte stimmen gut mit SMPS (*scanning mobility particle sizer*) Messungen von Abid et al. [3] überein, bei denen die kleinsten Rußpartikel im Bereich $1,6 \text{ nm} < d_p < 2,5 \text{ nm}$ detektiert wurden. Bei gegebenem M_1 und x_M hängt die Anzahl der Rußklassen nur noch von der größten aufzulösenden Teilchen- bzw. Aggregatmasse ab. Sensitivitätsstudien an stark rußenden Flammen zeigen, dass diesbezüglich ab etwa 30 Rußklassen keine nennenswerten Einflüsse auf die Ergebnisse zu erwarten sind. Daher wurden für alle in dieser Arbeit untersuchten Testfällen 30 Rußklassen verwendet.

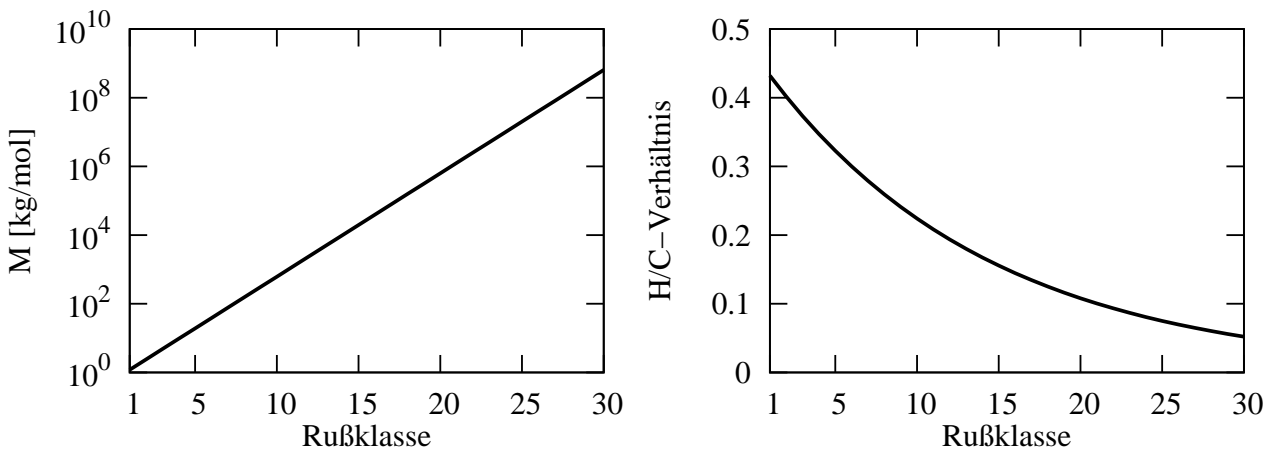


Abbildung 4.4.1: Molare Masse und H/C-Verhältnis der Rußklassen.

Eine Rußklasse repräsentiert ein monodisperses Rußaggregat (alle Primärpartikel eines Aggregats haben den gleichen Durchmesser)³ mit einer mittleren molaren Masse M_i , einer Anzahl von (sphärischen) Primärpartikeln pro Aggregat $n_{p,i}$ und einem Primärpartikeldurchmesser $d_{p,i}$. Die im Folgenden beschriebene Modellierung gewährleistet im Fall $n_{p,i} = 1$ einen konsistenten Übergang von Aggregaten zu einzelnen Primärpartikeln. Für den Primärteildurchmesser von Klasse i gilt

$$d_{p,i} = \sqrt[3]{\frac{6M_i}{N_a \pi \rho_s n_{p,i}}} . \quad (4.24)$$

Bei rein koaleszentem Rußwachstum erhöht sich der Durchmesser eines Partikels beispielsweise durch Anlagerung eines Moleküls bei gleichbleibender Anzahl an Partikeln pro Aggregat. Mathematisch ausgedrückt folgt damit aus den Gln. (4.24) und (4.23) für den Übergang von Klasse i zu Klasse $i + 1$

$$d_{p,i+1} = \sqrt[3]{x_M} d_{p,i} , \quad (4.25)$$

$$n_{p,i+1} = n_{p,i} . \quad (4.26)$$

Den Gegensatz dazu bildet die reine Aggregation, bei der sich Teilchen zu Aggregaten zusammenlagern, ohne dabei ihre Form oder Masse zu verändern. Für den Übergang von Klasse i zu Klasse $i + 1$ folgt in diesem Fall

$$d_{p,i+1} = d_{p,i} , \quad (4.27)$$

$$n_{p,i+1} = x_M n_{p,i} . \quad (4.28)$$

In der Realität findet eine Mischform dieser beiden Prozesse statt. Zum einen können Stöße zwischen Rußpartikeln zu einer Erhöhung von $n_{p,i}$ führen während gleichzeitiges Oberflächenwachstum ein Wachsen der Primärpartikel, also eine Erhöhung von $d_{p,i}$, bewirkt. Diese Überlagerung wird mit dem in der vorliegenden Arbeit eingeführten Aggregationsfaktor $\chi_{\text{agg}} \in [1, x_m]$ und den oben diskutierten Anfangswerten ($d_{p,1} = 1,28 \text{ nm}$, $n_{p,1} = 1$) durch die

³Bei Aggregation wird im Allgemeinen zwischen dem DLCA-Regime (diffusion limited cluster aggregation) und dem RLCA-Regime (reaction limited cluster aggregation) unterschieden [167]. Rußaggregate zählen in der Regel zum DLCA-Regime welches sich durch weitgehend monodisperse Aggregate auszeichnet. Im Vergleich dazu sind RLCA-Aggregate kompakter (und haben damit eine höhere fraktale Dimension) und weisen eine breitere Größenverteilung der Primärpartikel auf [118].

Rekursionsvorschriften

$$d_{p,i+1} = \sqrt[3]{\frac{x_M}{\chi_{\text{agg}}}} d_{p,i} \quad (4.29)$$

$$n_{p,i+1} = \chi_{\text{agg}} n_{p,i} \quad (4.30)$$

beschrieben. Die Randwerte $\chi_{\text{agg}} = 1$ und $\chi_{\text{agg}} = x_M$ entsprechen reiner Koagulation bzw. reiner Aggregation während $1 < \chi_{\text{agg}} < x_M$ die realitätsnähere Mischform darstellt.

Der Übergang von einzelnen Primärpartikeln zu Aggregaten wird durch einen kritischen Teilchendurchmesser d_{crit} definiert, wobei sich Primärpartikel mit $d_{p,i} \geq d_{\text{crit}}$ zu Aggregaten zusammenlagern. In dieser Arbeit wird ein kritischer Durchmesser von $d_{\text{crit}} = 14$ nm gewählt, was im Bereich der in der Literatur üblichen Werte von 10 nm bis 40 nm [237, 141, 15, 254] liegt. Abbildung 4.4.2 zeigt den Verlauf von $d_{p,i}$, dem Oberflächenverhältnis (Oberfläche des Aggregats der Sektion i ($n_{p,i} \pi d_{p,i}^2$) bezogen auf die Oberfläche einer einzelnen Kugel der gleichen Masse), $n_{p,i}$ und $d_{c,i}$ für unterschiedliche Werte von χ_{agg} . Reine Koagulation ($\chi_{\text{agg}} = 1$) führt erwartungsgemäß zu unphysikalisch großen Primärpartikeln mit Durchmessern von mehreren hundert Nanometern während bei reiner Aggregation ($\chi_{\text{agg}} = 2$) der Teilchendurchmesser $d_{p,i}$ und somit auch der in Abschnitt 4.4.3 definierte mittlere Teilchendurchmesser d_p durch d_{crit} limitiert sind. Diese Limitierung kann insbesondere in stark rußenden Flammen zu zu kleinen d_p -Werten führen, da Oberflächenwachstum zu einer Vergrößerung der Primärpartikel innerhalb eines Aggregats führt und somit Teilchen mit $d_{p,i} > d_{\text{crit}}$ existieren können. Abbildung 4.4.2 zeigt, dass durch geeignete Wahl von χ_{agg} (im vorliegenden Beispiel $\chi_{\text{agg}} = 1,5$) eine bessere Beschreibung der Rußmorphologie erzielt werden kann. Zum einen werden mit $\chi_{\text{agg}} = 1,5$ unphysikalische hohe $d_{p,i}$ -Werte vermieden während zum anderen Teilchen mit $d_{p,i} > d_{\text{crit}}$ berücksichtigt werden.

Allerdings können sich bei univariaten Sektionalansätzen die Größen $n_{p,i}$ und $d_{p,i}$ nicht unabhängig voneinander entwickeln, da einer Aggregatgröße $n_{p,i}$ immer ein bestimmter Primärteilchendurchmesser $d_{p,i}$ zugeordnet ist. Ferner sind $n_{p,i}$ und $d_{p,i}$ inhärent perfekt positiv korreliert. Diese Annahme erscheint in Bereichen mit dominantem Rußwachstum plausibel, da dort eine Erhöhung von $n_{p,i}$ durch Stöße unterschiedlicher Rußsektionen bei gleichzeitiger Erhöhung von $d_{p,i}$ durch C_2H_2 -Anlagerung oder PAH-Kondensation erfolgt. In Bereichen mit dominanter Rußoxidation kann jedoch eine Verkleinerung von $d_{p,i}$ durch Rußoxidation bei näherungsweise konstantem $n_{p,i}$ auftreten. Dieser Zusammenhang kann durch univariate Sektionalansätze nicht korrekt abgebildet werden. Eine akkuratere Modellierung würde multivariate Ansätze erfordern, bei denen zwei Transportgleichungen pro Klasse gelöst werden (zum Beispiel Gleichungen für Primärteilchendichte und Aggregatdichte [294] oder Gleichun-

gen für Volumen und Oberfläche [193]). Aufgrund der damit einhergehenden Erhöhung der Rechenkosten (bis zu 30 zusätzliche Transportgleichungen) werden multivariate Ansätze in dieser Arbeit nicht verwendet und stattdessen die oben erwähnten Einschränkungen univariater Ansätze in Kauf genommen. Diese Entscheidung sollte im Rahmen zukünftiger Modellentwicklungen, insbesondere bei Erhöhung der verfügbaren Rechenressourcen, überdacht werden.

Der Einfluss von Aggregation auf die Rußoberfläche ($n_{p,i} \propto d_{p,i}^2$) ist in Abb. 4.4.2(b) dargestellt. Insbesondere bei großen Massenklassen führt rein kugelförmiger Ruß zu einer signifikant kleineren Rußoberfläche als im Fall von vollständiger Erhaltung der Rußoberfläche ($\chi_{\text{agg}} = 2$) oder der Mischform mit $\chi_{\text{agg}} = 1,5$. Da die Reaktionsraten der Rußchemie proportional zur Rußoberfläche sind (siehe Abschnitt 4.4.4), werden Rußwachstum durch C_2H_2 -Anlagerung und Rußoxidation maßgeblich von χ_{agg} beeinflusst. Dazu wird in der Modellvalidierung (Kapitel 5) gezeigt, dass mit einem kritischen Durchmesser $d_{\text{crit}} = 14$ nm und anschließender Aggregatbildung gemäß $\chi_{\text{agg}} = 1,5$ sehr gute Ergebnisse bei einer Reihe von Validierungsexperimenten erzielt werden. Insbesondere bei stark rußenden Flammen [241, 242] führt dieser Parametersatz zu signifikanten Verbesserungen im Vergleich zu rein koaleszenten Modellen und reiner Aggregation.

Aufgrund ihrer gestreckten Struktur haben Rußaggregate außerdem andere Stößeigenschaften als Kugeln mit gleicher Masse. Diese werden gemäß der Theorie der Fraktale berechnet. Fraktale Aggregate sind selbstähnlich. Die Struktur und die Form einzelner Aggregate gleicher Masse werden sich im Allgemeinen unterscheiden aber im statischen Mittel gilt der Zusammenhang [159]

$$n_{p,i} = k_g \left(\frac{2R_{\text{gyr},i}}{d_{p,i}} \right)^{D_f} . \quad (4.31)$$

Auf die fraktale Dimension D_f und den fraktalen Vorfaktor k_g (von Mandelbrot als Lakanarität [172] bezeichnet) wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts eingegangen. Mit der Annahme, dass der Kollisionsdurchmesser $d_{c,i}$ (der für die Berechnung von Stoßfrequenzen gemäß Gl. (4.8) benötigt wird) gleich dem äußeren Durchmesser des Aggregats ist, wird $d_{c,i}$ in Abhängigkeit des Gyrationradius $R_{\text{gyr},i}$ gemäß

$$d_{c,i} = \sqrt{\frac{D_f + 2}{D_f}} 2R_{\text{gyr},i} \quad (4.32)$$

berechnet [159]. Der Gyrationradius wiederum folgt aus Gl. (4.31) (Die Berechnung von k_g und D_f wird im Folgenden behandelt, $d_{p,i}$ und $n_{p,i}$ sind durch die Gln. (4.29) und (4.30)

gegeben.). Der Kollisionsdurchmesser der einzelnen Rußklassen ist in Abb. 4.4.2(d) für unterschiedliche Aggregationsfaktoren aufgetragen. Dort führt $\chi_{\text{agg}} = 2$ zu den größten Kollisionsdurchmessern. Im Vergleich zu den anderen Fällen handelt es sich dabei um Aggregate mit kleineren, dafür aber deutlich mehr Partikeln. Für $\chi_{\text{agg}} = 1,5$ nimmt der maximale Stoßdurchmesser ähnliche Werte wie in der Arbeit von Veshkini et al. [270] an. Dort wurden mit einem multivariaten Sektionalansatz Aggregate mit Stoßdurchmessern bis zu $3,3 \mu\text{m}$ aufgelöst.

Die Beziehung (4.32) ist bei geeigneter Wahl der fraktalen Dimension D_f für die unterschiedlichsten Aggregatformen gültig (zum Beispiel $D_f = 1$ für gerade Ketten, $D_f = 2$ für Scheiben und $D_f = 3$ für Kugeln [159]). Kölylü et al. [159] fanden durch experimentelle Untersuchungen in unterschiedlichen laminaren und turbulenten Flammen mit neun unter-

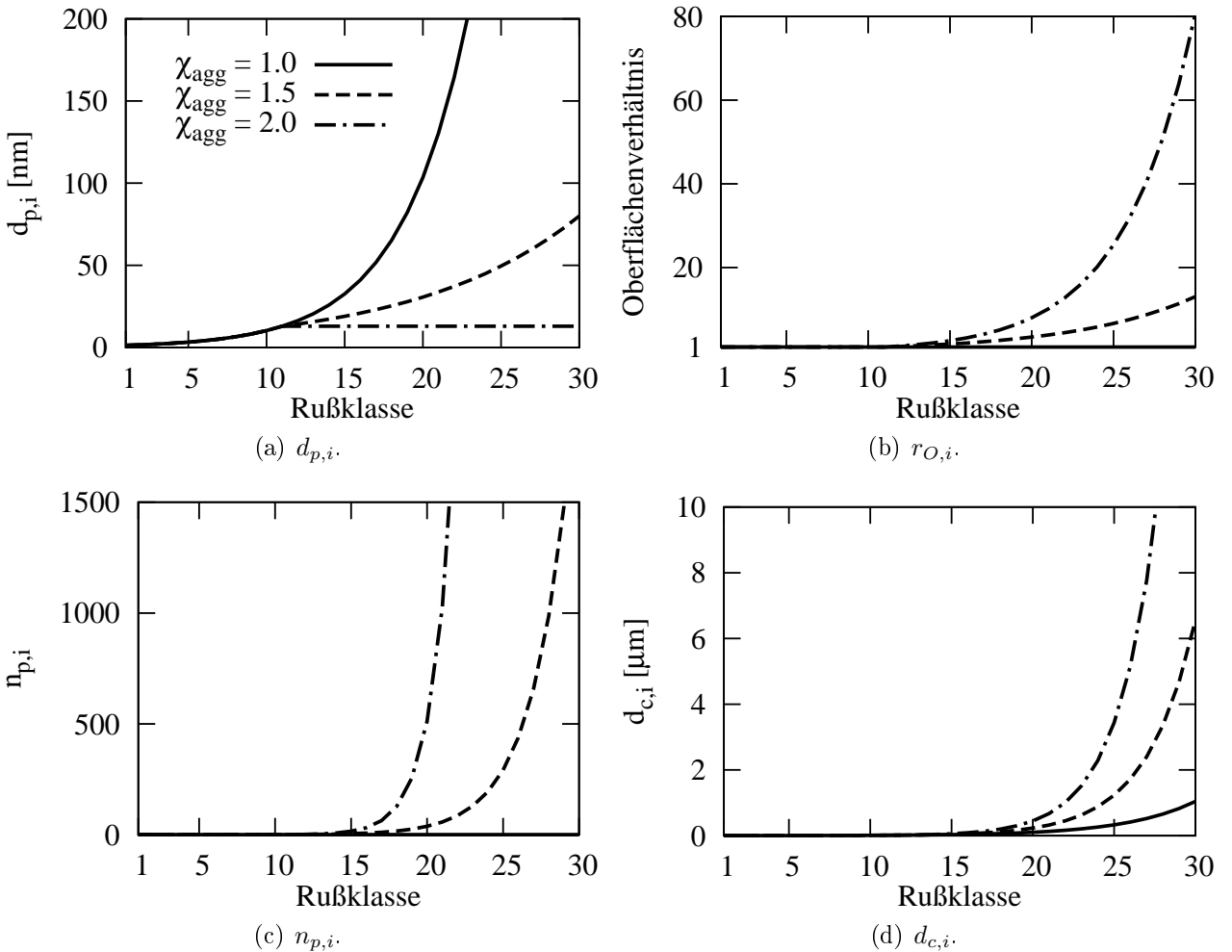


Abbildung 4.4.2: Primärpartikeldurchmesser $d_{p,i}$, Oberflächenverhältnis $r_{O,i}$ (Oberfläche des Aggregats im Verhältnis zur Oberfläche einer Kugel mit gleicher Masse), Anzahl der Primärpartikel pro Aggregat $n_{p,i}$ und Kollisionsdurchmesser $d_{c,i}$ für die Rußklassen.

schiedlichen gasförmigen und flüssigen Brennstoffen (Acetylen, Propylen, Ethylen, Propan, Methan, Toluol, Benzol, n-Heptan und 2-Propanol) universelle Werte für die fraktale Dimension ($D_f = 1,7 \pm 0,15$) und den fraktalen Vorfaktor ($k_g = 2,4 \pm 0,4$) für Rußaggregate mit $24 \text{ nm} \leq d_{p,i} \leq 52 \text{ nm}$ und $2 \leq n_{p,i} \leq 10^4$. Für das asymptotische Verhalten beim Übergang von Aggregaten zu einzelnen Primärpartikeln gilt $n_{p,i} \rightarrow 1$, $D_f \rightarrow 3$ und $d_{c,i} \rightarrow d_{p,i}$. Durch Einsetzen in die Gleichungen (4.31) und (4.32) folgt daraus für k_g :

$$k_g = \left(\frac{D_f + 2}{D_f} \right)^{\frac{D_f}{2}} = \left(\frac{5}{3} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (4.33)$$

Um dieses Verhalten von D_f und k_g korrekt abzubilden, wird das von Rosner und Pyykönen entwickelte Verfahren [230] verwendet. Dort findet mit Definition einer Nichtkugelförmigkeit (*non-sphericity*)

$$\xi = \sqrt[3]{n_{p,i}} - 1 \quad (4.34)$$

eine Interpolation der fraktalen Dimension für kleine Aggregate gemäß

$$D_f = \begin{cases} 1,7 & \text{für } \xi \geq 1 \\ 1,7 + (3 - 1,7) \cos(\pi\xi/2) & \text{für } \xi < 1 \end{cases} \quad (4.35)$$

statt. Für die Lakunarität wählten Rosner und Pyykönen [230] den Ausdruck

$$k_g = \sqrt{3} + 0,21 (D_f - 1) + 2,29 \frac{(D_f - 1)(3 - D_f)}{4}. \quad (4.36)$$

Der Verlauf von ξ , D_f und k_g ist in Abbildung 4.4.3 dargestellt. Das Interpolationsverfahren bildet den Verlauf von k_g und D_f beim Übergang von fraktalem Aggregat zu einzelner Primärpartikel sowie die Werte bei $n_{p,i} = 1$ ($D_f = 3$ und k_g gemäß Gl. (4.33)) korrekt ab. Für $\xi \geq 1$ beziehungsweise $n_{p,i} \geq 8$ sind D_f und k_g konstant und entsprechen den Messwerten von Kölylü et al. [159].

Abbildung 4.4.4 zeigt normierte Stoßfrequenzen $\hat{\beta}_{i,j} = \beta_{i,j} / \beta_{i,j}^{\text{sphere}}$, wobei $\beta_{i,j}^{\text{sphere}}$ die Stoßfrequenz einer Kugel mit der gleichen Masse ist. Für kleine Rußklassen ist $\hat{\beta}_{i,j} = 1$, da Aggregation erst für Partikel mit $d_{p,i} > 14 \text{ nm}$ beziehungsweise $i, j > 11$ berücksichtigt wird. Insbesondere bei Stößen zwischen kleinen und großen Aggregaten führt der größere Kollisiondurchmesser von Aggregaten im Vergleich zu kugelförmigem Ruß zu einer signifikanten Erhöhung der Stoßfrequenz. Für $i \approx j$ ist der Einfluss der Aggregation weniger ausgeprägt und für $i, j > 20$ bewirkt sie eine Verringerung der Stoßeﬃzienz da unter diesen Bedingungen

die Summe der Diffusionskoeffizienten ($D_i + D_j$, vergleiche Gl. (4.8)) klein wird.

Die Schmidt-Zahl eines Rußaggregats der Klasse i ist gemäß

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i} \quad (4.37)$$

definiert, wobei die Diffusionskoeffizienten D_i mit Gl. (4.9) berechnet werden. Aus Abbildung 4.4.5 resultieren daraus Schmidt-Zahlen im Bereich von 10 bis 10^6 , was gut mit von Friedlander [87] (Seite 34) angegebenen Werten übereinstimmt. Aufgrund solch hoher Schmidt-Zahlen wird in dieser Arbeit angenommen, dass diffusiver Transport von Rußklassen vernachlässigbar klein (vgl. Gl. 2.11) ist.

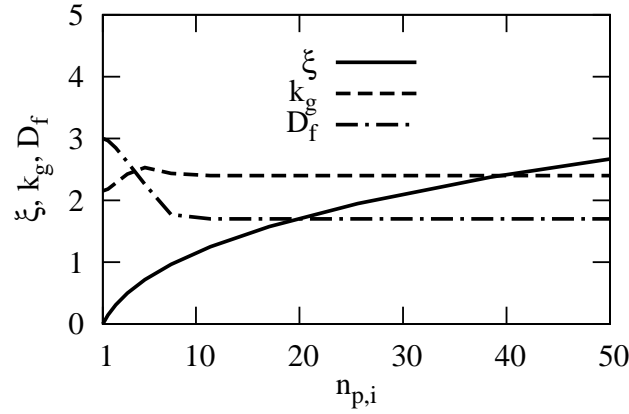


Abbildung 4.4.3: Nichtkugelförmigkeit ξ , Lakunarität k_g und fraktale Dimension D_f in Abhängigkeit von $n_{p,i}$.

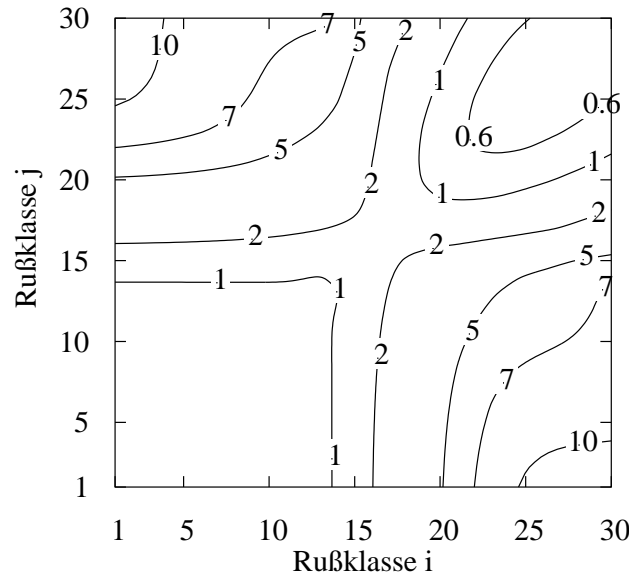


Abbildung 4.4.4: Normierte Stoßfrequenzen $\hat{\beta}_{i,j}$ bei $T=1800$ K und $p=1$ bar.

4.4.3 Größen zur Quantifizierung der Rußmorphologie

Die Auswertung von Rußgrößenverteilungen (PSDs) erlaubt eine sehr detaillierte Charakterisierung der Rußmorphologie. Sofern gemessene PSDs vorliegen, stellen diese auch eine anspruchsvolle Größe zur Modellvalidierung dar. Allerdings ist die Messung von PSDs in der Regel intrusiv und damit meist auf einfache Testfälle wie Reaktoren [173] oder laminare Flammen [2] beschränkt. Da PSDs nur punktweise ausgewertet werden können, ist die Charakterisierung von Rußgrößenverteilungen in Flammen mit komplexer Geometrie außerdem sehr aufwändig. Daher werden neben Rußgrößenverteilungen häufig die im Folgenden definierten integralen Größen zur Quantifizierung der Rußmorphologie verwendet. Zunächst ergeben sich die mittlere Primärteilchendichte N_p und die mittlere Aggregatdichte N_A durch Summation über die Rußklassen gemäß

$$N_p = \rho N_a \sum_i^{N_{\text{bins}}} \frac{Y_i n_{p,i}}{M_i} , \quad (4.38)$$

$$N_A = \rho N_a \sum_i^{N_{\text{bins}}} \frac{Y_i}{M_i} . \quad (4.39)$$

Die mittlere Primärpartikeldurchmesser d_p ist durch Integration über die Primärteilchendichte gemäß

$$d_p = \frac{\int d_{p,i} dN_p}{\int dN_p} \quad (4.40)$$

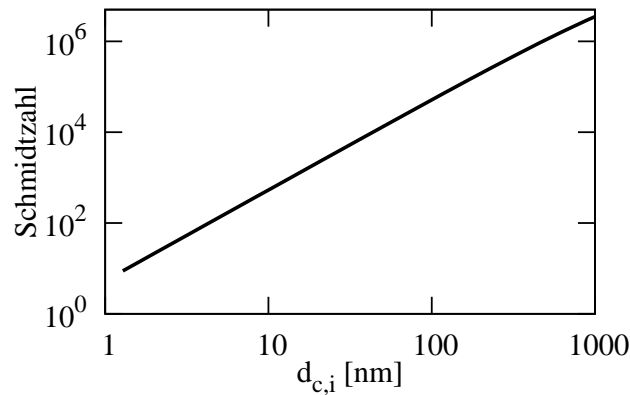


Abbildung 4.4.5: Schmidt-Zahl in Abhängigkeit des Kollisionsthroughmessers $d_{c,i}$ bei $p = 1$ bar und $T = 1800$ K

definiert. Daraus folgt durch Diskretisierung in N_{bins} Massenklassen und algebraischer Umformung der Ausdruck

$$d_p = \frac{\sum_i^{N_{\text{bins}}} d_{p,i} X_i}{\sum_i^{N_{\text{bins}}} X_i} . \quad (4.41)$$

Analog gilt für die mittlere Anzahl an Primärpartikeln pro Aggregat n_p

$$n_p = \frac{\sum_i^{N_{\text{bins}}} n_{p,i} X_i}{\sum_i^{N_{\text{bins}}} X_i} . \quad (4.42)$$

Der Rußvolumenbruch f_v ist durch

$$f_v = \frac{\pi}{6} \int d_p^3 \, dN_p \quad (4.43)$$

definiert, woraus nach Diskretisierung in N_{bins} Massenklassen und algebraischer Umformung

$$f_v = \frac{\rho}{\rho_s} \sum_i^{N_{\text{bins}}} Y_i \quad (4.44)$$

wird. Dabei ist zu beachten, dass die Berechnung von d_p und n_p mit den Gln. (4.41) und (4.42) in Bereichen mit sehr kleinen Rußkonzentrationen zu unrealistischen Werten führen kann, da in diesem Fall eine Division 0/0 erfolgt.

4.4.4 Rußoberflächenchemie

In diesem Abschnitt wird die Modellierung der chemischen Prozesse an der Rußoberfläche behandelt. Dabei handelt es sich um Oberflächenwachstum durch C_2H_2 -Anlagerung und Oxidation durch O_2 . Die Kondensation von PAHs an der Rußoberfläche wurde bereits in Abschnitt 4.3.3 diskutiert und Rußoxidation durch OH wird im Folgenden in einem separaten Abschnitt erläutert. Während insbesondere in vereinfachten monodispersen Rußmodellen auch heutzutage noch empirische Modelle, wie beispielsweise das 1962 veröffentlichte Oxidationsmodell von Nagle und Strickland-Constable [195] verwendet werden, erfolgt in detaillierten Rußmodellen oft eine fundiertere, auf Elementarreaktionen basierende Beschreibung der chemischen Prozesse an der Rußoberfläche. Ein häufig verwendeter Ansatz ist das auf Frenklach und Wang [86] zurückgehende Konzept der reaktiven Oberflächenstellen. In diesem Modell

wird die Chemie an der Rußoberfläche durch den folgenden Mechanismus beschrieben⁴:



Hierbei ist SOOT eine stabile Stelle an der Rußoberfläche (genauer gesagt eine so genannte *arm-chair site* [86]) und SOOT* eine reaktive Stelle. Die reaktive Stelle wird durch H-Abstraktion gemäß Reaktion (4.45) gebildet. Die Produkte der Oxidationsreaktionen (4.48) und (4.49) wurden nicht näher benannt. Die Geschwindigkeitskomponenten dieses Reaktionsmechanismus werden häufig in Analogie zu kleinen Aromaten (häufig Benzol), deren physikalische und chemische Eigenschaften besser bekannt sind, definiert [86]. Die chemischen Prozesse an der Rußoberfläche sind sehr komplex und ihre Modellierung ist daher mit hohen Unsicherheiten behaftet. So unterscheiden sich in der Literatur gängige Geschwindigkeitskoeffizienten für Rußoxidation durch O₂ um mehrere Größenordnungen [149]. In dieser Arbeit werden für C₂H₂-Anlagerung sowie O₂-Oxidation die häufig zitierten Geschwindigkeitskoeffizienten aus dem ABF (Appel, Bockhorn, Frenklach) Mechanismus [6] verwendet. Diese sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

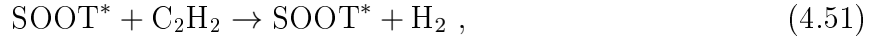
Wie aus dem Mechanismus (4.45) - (4.49) hervorgeht, ist zur Beschreibung der chemischen Prozesse an der Rußoberfläche eine Unterscheidung zwischen reaktiven (SOOT*) und nicht reaktiven (SOOT) Stellen erforderlich (mit Ausnahme von Reaktion (4.49), siehe dazu Abschnitt 4.4.5). Prinzipiell ist es möglich, die reaktive Rußoberfläche analog zu den PAH-Radikalen durch Lösen von zusätzlichen Transportgleichungen zu modellieren. Da das im Fall von Ruß zu einem erheblichen Anstieg der Rechenkosten führt, wird dieses Vorgehen nur in sehr detaillierten Modellen für Grundlagenuntersuchungen [47, 237] angewandt. Stattdessen wird häufig angenommen, dass eine reaktive Stelle an der Rußoberfläche mit hoher Wahrscheinlichkeit mit einer gasförmigen Komponente wie H, OH, C₂H₂ oder O₂ reagiert, bevor ein Stoß mit einem anderen Rußteilchen erfolgt. Dieses in der Reaktionskinetik gängige Prinzip der Quasistationarität führt zu $\partial[\text{SOOT}^*]/\partial t = 0$. Damit lässt sich aus dem obigen Reaktionsmechanismus (4.45) - (4.48) der folgende analytische Zusammenhang zwischen der

⁴Die Reaktionen sind in vereinfachter Schreibweise angegeben. Auf Element- und Massenerhaltung wird in dieser Formulierung nicht geachtet.

Dichte der reaktiven (χ^*) und der stabilen Stellen ($\chi_{\text{C-H}}$) herleiten

$$\chi^* = \frac{k_{4.45} [\text{H}]}{\underbrace{k_{-4.45} [\text{H}_2] + k_{4.46} [\text{H}] + k_{4.47} [\text{C}_2\text{H}_2] + k_{4.48} [\text{O}_2]}_{r_\chi}} \chi_{\text{C-H}} . \quad (4.50)$$

Frenklach und Wang [86] nahmen an, dass es pro $1,23 \times 3,51 \text{ \AA}^2$ eine C-H Stelle gibt, wobei $1,23 \text{ \AA}$ die halbe Breite eines Benzolrings und $3,51 \text{ \AA}$ der Abstand zweier PAH-Schichten in Ruß ist. Daraus resultiert eine Dichte der C-H Stellen von $\chi_{\text{C-H}} = 2,32 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$. In späteren Studien [181, 277] wurde der Mechanismus (4.45) - (4.48) näher untersucht, allerdings konnte nicht abschließend geklärt werden, ob beziehungsweise unter welchen Umständen die reaktive Stelle bei C_2H_2 -Anlagerung erhalten bleibt. Bei Erhaltung der reaktiven Stelle wird Reaktion (4.47) zu



wodurch der Term ($k_{4.47} [\text{C}_2\text{H}_2]$) in Gl. (4.50) verschwindet. Wang et al. [277] zeigten anhand von numerischen Simulationen von C_2H_4 -Gegenstromdiffusionsflammen, dass der Einfluss dieses Terms auf den maximalen Rußvolumenbruch eine Größenordnung betragen kann. Es zeigte sich des Weiteren, dass bei niedrigen Temperaturen die Erhaltung von reaktiven Stellen zu einer guten Übereinstimmung mit Messwerten führt, während bei höheren Temperaturen der Abbau von reaktiven Stellen gemäß Reaktion (4.47) die besseren Ergebnisse brachte. Diese Erkenntnisse wurden in einer späteren Arbeit von Mehta et al. [181] durch systematische Vergleiche von Simulationsergebnissen mit Messwerten bestätigt. Darauf basierend wurde argumentiert, dass die Entwicklung einer Funktion, die zwischen den Reaktionen (4.47) und (4.51) interpoliert, vielversprechend wäre. In dieser Arbeit wurde das Quasistationaritätsmodell (4.50) mit der in den untersuchten Fällen gerechtfertigten Approximation

$$\begin{aligned} k_{-4.45} [\text{H}_2] + k_{4.46} [\text{H}] + k_{4.47} [\text{C}_2\text{H}_2] + k_{4.48} [\text{O}_2] \\ \approx \max(k_{-4.45} [\text{H}_2] , k_{4.46} [\text{H}] , k_{4.47} [\text{C}_2\text{H}_2] , k_{4.48} [\text{O}_2]) \end{aligned} \quad (4.52)$$

auf Arrheniusform gebracht. Dabei zeigte sich wie in den Arbeiten von Wang et al. [277] und Mehta et al. [181] eine sehr hohe Sensitivität des Rußmodells bezüglich der Erhaltung von reaktiven Stellen. Aufgrund der damit assoziierten Modellierungsunsicherheiten wurde, wie auch in anderen Rußmodellen für turbulente Verbrennung [20, 192], anstatt eines Quasistationaritätsmodells ein konstantes r_χ (siehe Gl. (4.50)) verwendet. Typische Werte liegen im Bereich $10^{-4} \leq r_\chi \leq 10^{-2}$ [223, 282]. Der in dieser Arbeit gewählte Wert von $r_\chi = 2,5 \times 10^{-3}$ kann daher in gute Näherung als Mittelwert betrachtet werden.

Mit diesen Definitionen lauten die reaktionsspezifischen Quellterme (vgl. Gl. (2.27)) für Oberflächenwachstum durch C_2H_2 -Anlagerung und Rußoxidation durch molekularen Sauerstoff

$$\omega_{\text{sgwth},i}^R = k_{C_2H_2} \alpha \chi^* n_{p,i} \pi d_{p,i}^2 [\text{SOOT}_i] [C_2H_2] , \quad (4.53)$$

$$\omega_{O_2-\text{ox},i}^R = k_{O_2} \alpha \chi^* n_{p,i} \pi d_{p,i}^2 [\text{SOOT}_i] [O_2] . \quad (4.54)$$

Dabei sind $k_{C_2H_2}$ und k_{O_2} die Geschwindigkeitskoeffizienten pro reaktiver Stelle (*per-site coefficients*)⁵ gemäß Tabelle 4.3, die, wie bereits weiter oben diskutiert wurde, in Analogie zu kleinen Aromaten definiert sind. Allerdings hat die Rußoberfläche im Allgemeinen andere physikalische und chemische Eigenschaften und insbesondere eine andere Reaktivität als ein aromatisches Molekül. Zur Modellierung dieser Unterschiede wurde von Frenklach und Wang [86] ein sterischer Parameter α eingeführt. Dieser Parameter kann Werte im Bereich von 0 bis 1 annehmen und als der Anteil an reaktiven Oberflächenstellen die für eine chemische Reaktion zur Verfügung stehen interpretiert werden. Da es nicht gelang eine universelle Konstante für α herzuleiten [86], entwickelten Markatou et al. [174] ein empirisches Modell für α in Abhängigkeit der Temperatur T

$$\alpha = 0,5 \left[\tanh \left(\frac{12180}{T} - 7,19 \right) + 1 \right] . \quad (4.55)$$

In späteren Arbeiten [15, 115, 142, 284] wurden weitere Modelle für $\alpha = \alpha(T)$ (bzw. $\alpha = \alpha(T_{\text{max}})$ in [15, 142]) vorgeschlagen, welche in Abbildung 4.4.6 (links) über der Temperatur aufgetragen sind. Die Modelle von Markatou et al. [174], Bhatt und Lindstedt [15] und Kazakov et al. [142] haben die Form von Gleichung (4.55), wodurch der Wertebereich von α auf zulässige Werte im Bereich von $0 < \alpha < 1$ beschränkt ist. Xu et al. [284] sowie Guo und Smallwood [115] verwendeten hingegen exponentielle Ansatzfunktionen wodurch unphysikalische Werte im Bereich $\alpha > 1$ auftreten können. Die Modelle wurden für unterschiedliche akademische Testfälle kalibriert, weisen jedoch mit Ausnahme des Ansatzes von Liu et al [168] und dem Standardmodell ein mit steigender Temperatur monoton fallendes α auf. Eine physikalische Begründung für diesen Verlauf ist eine steigende Mobilität und somit eine konzentrischere Anordnung der Struktureinheiten (*structural units*) an der Rußoberfläche, was den Zugang für gasförmige Komponenten zu den reaktiven Stellen einschränkt [142,

⁵Durch Multiplikation mit χ^* (Gl.(4.50)) können in den Gleichungen (4.53) und (4.54) Geschwindigkeitskoeffizienten die in Abhängigkeit von $[\text{SOOT}_i^*]$ definiert sind verwendet werden.

145]. In der vorliegenden Arbeit wird α gemäß

$$\alpha(T) = \left(\frac{T_{\alpha, \max}}{T} \right)^{n_\alpha} \exp \left\{ n_\alpha \left(1 - \frac{T_{\alpha, \max}}{T} \right) \right\} \quad (4.56)$$

modelliert. Diese Funktion gewährleistet zum einen einen physikalisch sinnvollen Wertebereich von $0 < \alpha \leq 1$, zum anderen ermöglicht sie es, im Gegensatz zu Ansatzfunktionen wie (4.55), die Quellterme der Rußoberflächenchemie (Gleichungen (4.53) und (4.54)) in Arrheniusform zu formulieren:

$$\alpha(T) = T_{\alpha, \max}^{n_\alpha} \exp \{ n_\alpha \} T^{-n_\alpha} \exp \left\{ - \frac{n_\alpha T_{\alpha, \max}}{T} \right\}. \quad (4.57)$$

Wie bei den oben diskutierten Modellen führt Gl. (4.56) zu einem sinkenden α bei steigender Temperatur. Allerdings hat Gl. (4.56) ein absolutes Maximum bei $T = T_{\alpha, \max}$ und bewirkt somit ein zu niedrigen Temperaturen hin fallendes α . Dieser Verlauf von α für $T < T_{\alpha, \max}$ beschreibt die Aktivierung der Rußoberfläche durch H-Abstraktion (siehe Abbildung 4.4.6 (rechts)). Dadurch wird das parametrisch sensitive Quasistationaritätsmodell gemäß Gl. (4.50) durch eine robustere temperaturabhängige Funktion vereinfacht. Dieses Vorgehen ist ähnlich zur Arbeit von Liu et al. [168] wo die in Abbildung 4.4.6 dargestellte Funktion eingeführt wurde, um die Raten des Oxidationsmodells von Nagle und Strickland-Constable [195] bei kleinen Temperaturen zu verkleinern. Durch Kalibrierung ergaben sich die empirischen Modellkonstanten zu $T_{\alpha, \max} = 1800$ K und $n_\alpha = 40$, welche für alle in dieser Arbeit untersuchten Testfälle zu guten Ergebnissen führten. Der Einfluss von α auf $k_{C_2H_2}$ ist in Abbildung 4.4.6 (rechts) dargestellt.

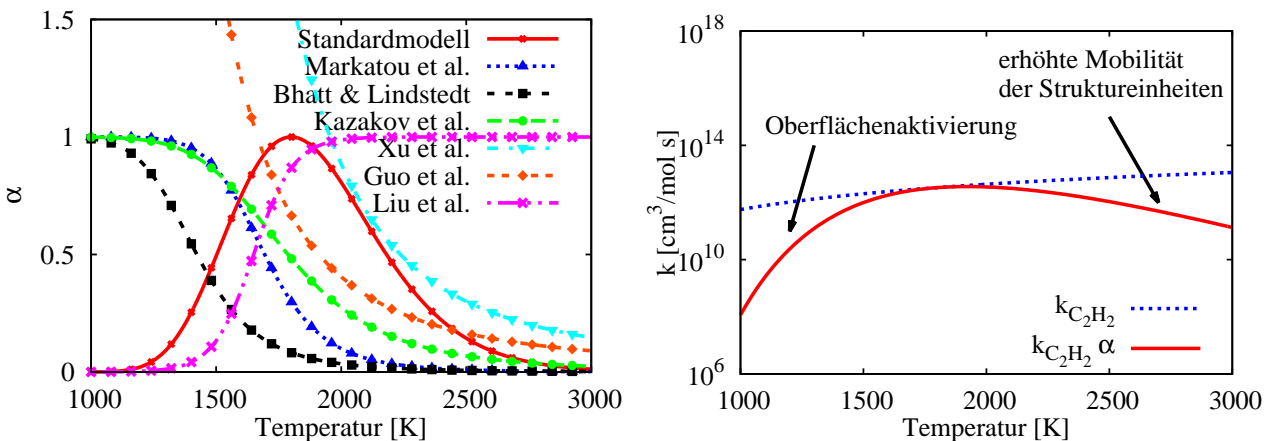


Abbildung 4.4.6: Modellierung der Rußreaktivität. Links: Unterschiedliche Modellierungsansätze für den sterischen Parameter α . Rechts: Einfluss von α auf die Rußreaktivität im Fall des Standardmodells.

Neben einer reinen Temperaturabhängigkeit wurden in der Literatur eine Reihe weiterer Modelle für den sterischen Faktor α entwickelt. Um Rußalterungsprozesse zu beschreiben, schlugen Appel et al. [6] eine Skalierung in Abhängigkeit des ersten Größenmoments der Rußgrößenverteilung (μ_1) gemäß

$$\alpha = \tanh \left(\frac{a}{\log(\mu_1)} + b \right) \quad (4.58)$$

vor. Die Parameter a und b wurden optimiert, um eine möglichst gute Übereinstimmung zu gemessenen Rußvolumenbrüchen in acht laminaren Vormischflammen zu erhalten, wobei angenommen wurde, dass a und b lineare Funktionen der lokalen Temperatur sind. Damit beschreibt die Funktion den gewünschten physikalischen Effekt von geringer werdender Reaktivität bei steigender Partikelgröße. Eine größenabhängige Skalierung der Rußreaktivität ist sehr einfach in ein sektionales Rußmodell zu implementieren. In der vorliegenden Arbeit wurde dies jedoch nicht verfolgt, da der Aggregationsfaktor χ_{agg} , ungeachtet dessen dass er einen anderen physikalischen Effekt beschreibt, einen ähnlichen Einfluss auf die berechnete Rußmorphologie hat.

Dem Rußalterungsmodell von Appel et al. [6] liegt die vereinfachende Annahme zugrunde, dass α eine monoton fallende Funktion der mittleren Teilchengröße ist, also größere Partikel ein höheres Alter und damit eine geringere Reaktivität haben und umgekehrt. Während diese Annahme in Regionen mit dominantem Rußwachstum plausibel ist, ist in Bereichen mit starker Rußoxidation auch ein zunehmendes Rußalter (also eine kleiner werdende Rußreaktivität) bei kleiner werdender Teilchengröße denkbar. Ein komplexeres Rußalterungsmodell, dass solche Effekte prinzipiell beschreiben kann, wurde von Veskini et al. [270] und Khousisi et al. [149, 150] entwickelt. Dort wird α in Abhängigkeit eines thermischen Alters (*thermal age*)

$$T_a = \int T dt \quad (4.59)$$

skaliert. Zur Berechnung von T_a wurde ein Lagrange Verfahren verwendet, was die Implementierung und auch die Anwendung des Modells in komplexen, zeitaufgelösten CFD-Simulationen deutlich erschwert.

Zur Klasse der Rußalterungsmodelle lassen sich im erweiterten Sinne auch die Modelle zählen, die ein variables H/C-Verhältnis pro Massenkategorie berücksichtigen und es damit erlauben, die Graphitisierung der Rußoberfläche zu modellieren. Dies kann zum einen durch Einführen einer zusätzlichen Diskretisierung in H/C-Richtung erzielt werden [47, 237]. Das

bedeutet, dass pro Massenkategorie mehrere Unterklassen (z.B. 5 in [47]) mit unterschiedlichen H/C-Verhältnissen und dementsprechend unterschiedlichen thermodynamischen und chemischen Eigenschaften definiert sind. Da für jede Unterklasse individuelle Stoffdaten vorgegeben werden müssen und die Unterklassen außerdem miteinander interagieren, sind solche Modelle sehr komplex. Ein effizienterer Ansatz zur Beschreibung der Rußalterung wurde von Kholghy et al. [147] entwickelt. In deren Modell wird ein variables H/C-Verhältnis durch Lösen einer zusätzlichen Transportgleichung für die Dichte der H-Atome pro Klasse erzielt.

Diese kurze Literaturübersicht zeigt, dass die Zusammenhänge zwischen H/C-Verhältnis, Rußalterung und Rußreaktivität beziehungsweise sterischem Parameter α sehr kompliziert und Gegenstand aktueller Grundlagenforschung sind. Bei gegenwärtigem Stand der Forschung ist eine qualitative Verbesserung der in dieser Arbeit entwickelten Rußoberflächenchemie nur unter deutlicher Erhöhung des Rechenaufwands realisierbar.

4.4.5 Rußoxidation durch OH

Aufgrund der hohen Reaktivität des Hydroxyl-Radikals erfolgt Rußoxidation durch OH unabhängig von der lokalen Struktur der Rußoberfläche (reaktiv oder stabil). Die Reaktionsrate für Rußoxidation durch OH wird daher häufig nach der Stoßtheorie von Trautz [267] gemäß

$$\omega_{\text{OH-ox},i}^{\text{R}} = \underbrace{\gamma_{\text{OH-ox}} n_{p,i} N_a \sigma_{\text{OH-ox}} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu_{\text{OH-ox}}}}}_{\beta_{\text{OH-ox}}} \underbrace{\exp\left\{\frac{T_a}{T}\right\}}_{\approx 1 \text{ } (T_a \approx 0)} [\text{SOOT}_i] [\text{OH}] \quad (4.60)$$

berechnet. Wie in der Literatur üblich [114], wurde auch in dieser Arbeit eine vernachlässigbar kleine Energiebarriere angenommen. Für die Berechnung der Stoßfrequenz $\beta_{\text{OH-ox}}$ werden außerdem die folgenden Vereinfachungen vorgenommen: Zunächst gilt unter der Annahme, dass die Masse eines Rußteilchens deutlich größer als die Masse eines OH-Moleküls ist ($m_{\text{SOOT}_i} \gg m_{\text{OH}}$), für die reduzierte Masse [44]

$$\mu_{\text{OH-ox}} = \frac{m_{\text{SOOT}_i} m_{\text{OH}}}{m_{\text{SOOT}_i} + m_{\text{OH}}} \approx m_{\text{OH}} . \quad (4.61)$$

Mit $m_{\text{OH}} = M_{\text{OH}}/N_a$ und $k_B = \mathcal{R}/N_a$ wird $\mu_{\text{OH-ox}}$ in Abhängigkeit bekannter Größen ausgedrückt

$$\mu_{\text{OH-ox}} = \frac{M_{\text{OH}} k_B}{\mathcal{R}} . \quad (4.62)$$

Der geometrische Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{OH-ox}}$ [44] entspricht der Fläche eines Kreises mit dem Radius $r_{\text{SOOT}_i} + r_{\text{OH}}$. Mit der Annahme $r_{\text{SOOT}_i} \gg r_{\text{OH}}$ ergibt sich folglich

$$\sigma_{\text{OH-ox}} = \pi (r_{\text{SOOT}_i} + r_{\text{OH}})^2 \approx \frac{\pi}{4} d_{p_i}^2 . \quad (4.63)$$

Da sich die in der Literatur üblicherweise verwendeten Stoßeffizienzen $\gamma_{\text{OH-ox}}$ auf Primärpartikel beziehen [72, 199], werden zur Berechnung von $\sigma_{\text{OH-ox}}$ Primärpartikeldurchmesser d_{p_i} verwendet und die Stoßfrequenz $\beta_{\text{OH-ox}}$ wurde in Gl. (4.60) mit $n_{p,i}$ multipliziert. Mit diesen Vereinfachungen folgt für den reaktionsspezifischen Quellterm (vgl. Gl. (2.27))

$$\omega_{\text{OH-ox},i}^{\text{R}} = \gamma_{\text{OH-ox}} N_a \sqrt{\frac{\pi \mathcal{R}}{2 M_{\text{OH}}}} n_{p,i} d_{p,i}^2 T^{\frac{1}{2}} [\text{SOOT}_i] [\text{OH}] . \quad (4.64)$$

Diese Gleichung ist in Arrheniusform und enthält mit der Stoßeffizienz $\gamma_{\text{OH-ox}}$ eine empirische Modellkonstante, welche in einigen experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht wurde. Neoh et al. [199] fanden durch Messungen in vorgemischten Methan/Luft-Flammen $\gamma_{\text{OH-ox}}$ -Werte im Bereich von 0,13 bis 0,28. Dabei gilt der obere Grenzwert von $\gamma_{\text{OH-ox}} = 0,28$ falls ein optischer Aggregatsdurchmesser (*optical (equivalent sphere) diameter*) zur Berechnung von $\omega_{\text{OH-ox},i}^{\text{R}}$ verwendet wird und der untere Grenzwert, wenn entsprechend der Durchmesser der individuellen Primärpartikel verwendet wird. In der neueren Literatur wird meist letzterer ($\gamma_{\text{OH-ox}} = 0,13$) verwendet [72]. In einer späteren Arbeit führten Roth et al. [231] Stoßrohrexperimente zur Untersuchung der Rußoxidation durch. Dabei wurde ein gemäß [27] erzeugtes Rußaerosol unterschiedlichen Gasgemischen wie beispielsweise O_2/Ar zugeführt. Die Streuung der Messwerte war vergleichbar groß und es deutete sich eine Abhängigkeit von $\gamma_{\text{OH-ox}}$ bezüglich der Gaszusammensetzung an [231]. Mit einem mittleren $\gamma_{\text{OH-ox}}$ von 0,2 wurden jedoch prinzipiell ähnliche Ergebnisse wie in den früheren Flammenexperimenten von Fenimore und Jones [80] und Neoh et al. [199] erzielt. Die mittleren $\gamma_{\text{OH-ox}}$ -Werte von [80, 199, 231] wurden außerdem durch neuere Messungen von Faeth et al. in sub-atmosphärischen [151], atmosphärischen [283] und Hochdruck-Diffusionsflammen [152] bestätigt. Die gemessenen Stoßeffizienzen von [151, 152, 283] wiesen jedoch lokal deutlich unterschiedliche Werte im Bereich von etwa 0,02 bis 0,5 auf. Da die Konzentration von atomarem Sauerstoff deutlich kleiner als die von OH ist, war OH der dominante Rußoxidator [283]. Die Messungen von Puri et al. [220, 219] zeigten ähnliche untere Grenzwerte ($\gamma_{\text{OH-ox}} = 0,04$ in einer Methan- beziehungsweise $\gamma_{\text{OH-ox}} = 0,05$ in einer Methan/Butan Diffusionsflamme). Guo et al. [114] erhielten durch statistische Optimierung von 160 gemessenen Rußoxidationsraten aus der Literatur ein mittleres $\gamma_{\text{OH-ox}}$ von 0,1 und eine vernachlässigbar kleine Aktivierungsenergie. Die quantenchemischen Untersuchungen von Edwards et al. [72] führten auf einen Wert von $\gamma_{\text{OH-ox}} =$

0,17. Zusammenfassend lässt sich aus den zitierten Arbeiten schließen, dass die mittlere Stoßeffizienz bei einer Vielzahl von Flammen im Bereich von etwa 0,1 bis 0,3 liegt und dass die hohe Streuung von $\gamma_{\text{OH-ox}}$ im Bereich von etwa 0,02 bis 0,5 hohe Modellierungsunsicherheiten induziert.

In einer Reihe weiterer Arbeiten wurde daher untersucht, inwiefern $\gamma_{\text{OH-ox}}$ von der Temperatur und anderen Größen wie der Verweilzeit abhängt. Die OH- und Rußmessungen von Puri et al. [220] zeigten, dass $\gamma_{\text{OH-ox}}$ in Diffusionsflammen zum einen mit steigender Verweilzeit größer wird (und somit ein anderes Verhalten als α aufweisen kann) und zum anderen mit steigender Temperatur kleiner wird. Aufgrund einer fehlerhaften Datenauswertung widerriefen Puri et al. [219] einen Teil ihrer Erkenntnisse, jedoch gelte der Zusammenhang zwischen Verweilzeit und $\gamma_{\text{OH-ox}}$ weiterhin [219]. Ferner wurde der Trend von sinkendem $\gamma_{\text{OH-ox}}$ bei hohen Temperaturen durch die in Abb. 4.4.7 dargestellten Messwerte von Haudiquert et al. [120] bestätigt. Aufgrund dieser experimentellen Beobachtungen entwickelten Yoshihara et al. [288] basierend auf den Daten von [220] eine temperaturabhängige Funktion für $\gamma_{\text{OH-ox}}$ gemäß

$$\gamma_{\text{OH-ox}} = 0,42 \left[\tanh \left(\frac{2664}{T} - 2,8 \right) + 1 \right] . \quad (4.65)$$

Wie in Abb. 4.4.7 dargestellt, bewirkt Gl. (4.65) eine bei hohen Temperaturen kleiner werdende Stoßeffizienz. Yoshihara et al. [288] verwendeten dieses empirische Modell für Rußvorhersagen in einem Erdgasmotor und erzielten im Vergleich zu Simulationen mit konstantem $\gamma_{\text{OH-ox}} = 0,13$ eine deutlich bessere Übereinstimmung zu Rußmessungen. Um den Trend von steigendem $\gamma_{\text{OH-ox}}$ mit steigender Verweilzeit [220, 219] in vereinfachter Form zu modellieren, entwickelten Kennedy et al. [146] ein Modell, bei dem $\gamma_{\text{OH-ox}}$ linear mit dem dimensionslosen Düsenabstand x/D anwächst und dadurch Werte im Bereich von 0,05 bis 0,2 annimmt. Dies Modell war erforderlich, um die Rußverteilung in einer laminaren Diffusionsflamme [241, 242] korrekt vorherzusagen [146]. Um die Transition von einer nicht rauchenden zu einer rauchenden Diffusionsflamme [241, 242] vorherzusagen zu können, führten Liu et al. [168] die in Abb. 4.4.7 dargestellte Funktion für $\gamma_{\text{OH-ox}}(T)$ ein. Diese abschnittsweise definierte Exponentialfunktion führt bei kleiner werdenden Temperaturen zu einem sinkenden $\gamma_{\text{OH-ox}}$. Der Maximalwert von $\gamma_{\text{OH-ox}}=0,2$ wird ab einer Temperatur von etwa 2000 K erreicht. Diese Erkenntnisse wurden kürzlich von Akridis und Rigopoulos [5] reproduziert.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Kombination aus den eben diskutierten Modellie-

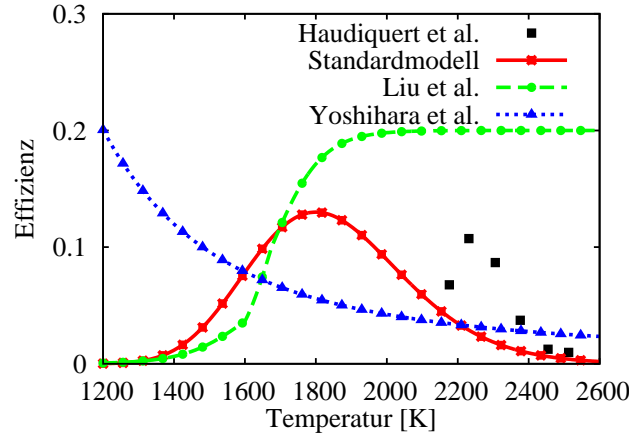


Abbildung 4.4.7: Gemessene [120] und modellierte [168, 288] Stoßeffizienzen der Rußoxidation durch OH in Abhängigkeit der Temperatur.

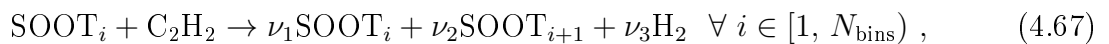
rungsansätzen verfolgt. Dazu wird eine temperaturabhängige Effizienz gemäß

$$\gamma_{\text{OH-ox}}(T) = 0,13 \left(\frac{1800\text{K}}{T} \right)^{70} \exp \left\{ 70 \left(1 - \frac{1800\text{K}}{T} \right) \right\} \quad (4.66)$$

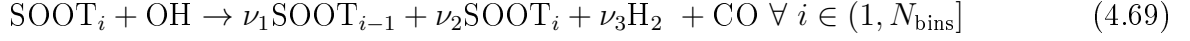
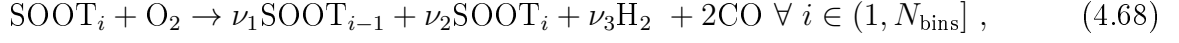
verwendet. Diese Funktion ist in Abb. 4.4.7 dargestellt und erreicht bei $T = 1800\text{ K}$ ein absolutes Maximum von $\gamma_{\text{OH-ox}} = 0,13$. Ähnlich zum Modell von Liu et al. [168] sinkt sie zu kleinen Temperaturen und wird bei hohen Temperaturen in Übereinstimmung zu [120, 288] ebenfalls kleiner. Da OH in vielen Fällen der dominante Rußoxidator ist, ist davon auszugehen, dass $\gamma_{\text{OH-ox}}(T)$ einen erheblichen Einfluss auf die berechnete Rußverteilung hat. Darauf wird in Abschnitt 5.4 genauer eingegangen.

4.4.6 Rußmodell in Globalreaktionen

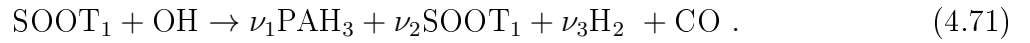
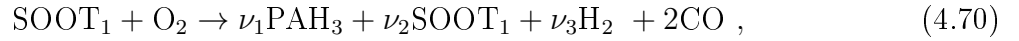
In diesem Abschnitt wird das Rußmodell in Globalreaktionen formuliert. Diese Schreibweise stellt zusätzliche Informationen über Implementierungsdetails wie z.B. die H_2 -Abscheidung zur Verfügung. Vorab wird darauf hingewiesen, dass die Globalreaktionen von Rußnukleation und PAH-Kondensation bereits in Tabelle 4.2 aufgeführt wurden. Die Berechnung der im Folgenden definierten stöchiometrischen Koeffizienten ν_1 , ν_2 und ν_3 sowie der Reaktionsraten wurde in den vorherigen Abschnitten im Detail erläutert. Die Globalreaktion von Rußoberflächenwachstum durch C_2H_2 -Anlagerung lautet



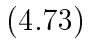
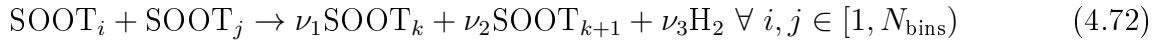
wobei die größte Rußklasse, wie durch das einseitig offene Intervall angedeutet, kein weiteres Oberflächenwachstum erfährt⁶. Rußoxidation durch O_2 und OH ist gemäß



implementiert, wobei im Sonderfall der kleinsten Rußklasse ($i = 1$) $SOOT_{i-1}$ durch PAH_3 ersetzt wird:



Die kleinsten Rußpartikel können also durch Oxidation zu PAHs werden. Kollisionen unterschiedlicher Rußklassen sind durch



gegeben, wobei $k = \max(i, j)$ ist.

⁶Bei einem hinreichend groß gewählten N_{bins} ist die Konzentration von $SOOT_{N_{\text{bins}}}$ in der Regel sehr klein. Daher tritt dieser Fall in der Praxis nicht auf.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der PAH-Chemie. Reaktionsraten sind in Arrhenius-Form: $k = k_0 T^\alpha \exp(-T_a/T)$. Die Einheiten sind mol, cm, s und K.

<i>PAH₁-Gasphasen-Interaktion</i>		k_0	α	T_a
A1- + C ₂ H ₄	= ν PAH ₁ + H	2,5E+12	0,0	3095
A1- + C ₃ H ₄	= ν PAH ₁ + H	1,0E+16	0,0	16600
A1- + H ₂ CCCCH	= ν PAH ₁	6,5E+12	0,0	0
A1- + C ₄ H ₂	= ν PAH ₁ + C ₂ H	2,0E+11	0,0	0
A1 + C ₂ H	= ν PAH ₁ + H	1,0E+12	0,0	0
A1 + C ₂ H ₃	= ν PAH ₁ + H	7,9E+11	0,0	3200
A1 + A1-	= ν PAH ₁ + H	1,1E+23	-2,9	7450
A1- + A1-	= ν PAH ₁	2,0E+26	-3,9	3180
C ₇ H ₇ + CH ₂	= ν PAH ₁ + H	2,4E+14	0,0	0
C ₇ H ₇ + H ₂ CCCCH	= ν PAH ₁ + 2H	3,0E+12	0,0	0
C ₇ H ₇ + C ₂ H ₂	= ν PAH ₁ + H	3,2E+11	0,0	3522
ν PAH ₁ + H	= A1- + C ₂ H ₂	2,0E+14	0,0	4882
ν PAH ₁ + O	= A1- + HCCO	2,1E+07	2,0	950
ν PAH ₁ + O	= A1- + CH ₃ + CO	1,9E+07	1,8	110
ν PAH ₁ + O	= C ₇ H ₇ + HCCO	2,0E+13	0,0	2000
ν PAH ₁ + OH	= A1- + CH ₂ CO	2,2E-04	4,5	-500
ν PAH ₁ + OH	= A1 + HCCO	2,4E+03	3,0	5574
ν PAH ₁ + OH	= C ₇ H ₇ + CH ₂ O	1,4E+12	0,0	0
ν PAH ₁ + OH	= C ₇ H ₇ + CH ₂ CO	1,0E+13	0,0	5000
H ₂ CCCCH + C ₄ H ₂	= ν PAH ₁ [*]	9,6E+70	-17,8	15660
C ₅ H ₅ + H ₂ CCCCH	= ν PAH ₁ [*] + H	3,0E+35	-7,2	4234
A1- + H ₂ CCCCH	= ν PAH ₁ [*] + H	2,0E-10	7,1	786
C ₅ H ₅ + C ₄ H ₂	= ν PAH ₁ [*]	1,2E+12	0,0	5030
ν PAH ₁ [*]	→ C ₂ H ₂ + C ₄ H ₂ + H ₂ CCCCH	1,0E+14	0,0	37500
2A1-	= ν PAH ₁ [*] + H	2,3E-01	4,6	14500
<i>Wasserstoffabstraktion</i>		k_0	α	T_a
PAH _i + OH	= PAH _i [*] + H ₂ O	2,1E+13	0,0	2300
PAH _i + H	= PAH _i [*] + H ₂	2,5E+14	0,0	8000
PAH _i + O	= PAH _i [*] + OH	2,0E+13	0,0	7400
PAH _i [*] + H	= PAH _i	1,0E+14	0,0	0
<i>Acetylenanlagerung</i>		k_0	α	T_a
PAH _i [*] + C ₂ H ₂	→ ν_1 PAH _i + ν_2 PAH _{i+1} + ν_3 H	1,2E+26	-3,4	15100
H + PAH _i	→ ν_1 PAH _{i-1} [*] + ν_2 PAH _i [*] + ν_3 H ₂ + C ₂ H ₂	3,6E+30	-4,3	19672
<i>PAH-Oxidation</i>		k_0	α	T_a
PAH _i + O	→ ν_1 PAH _{i-1} [*] + ν_2 PAH _i [*] + ν_3 H ₂ + HCCO	2,0E+13	0,0	2100
PAH _i [*] + O	→ ν_1 PAH _{i-1} [*] + ν_2 PAH _i [*] + ν_3 H ₂ + CO	1,0E+14	0,0	0
PAH _i + OH	→ ν_1 PAH _{i-1} [*] + ν_2 PAH _i [*] + ν_3 H ₂ + CH ₂ CO	1,3E+13	0,0	5300
PAH _i [*] + O ₂	→ ν_1 PAH _{i-1} [*] + ν_2 PAH _i [*] + ν_3 H ₂ + 2CO	2,0E+12	0,0	3700
<i>PAH-Kollisionen ($i, j \in [1, 3]$ und $k = \max(i, j)$)</i>				
PAH _i [*] + PAH _j [*]	→ ν_1 PAH _k + ν_2 PAH _{k+1} + ν_3 H ₂	siehe Abschnitt 4.3.3		
PAH _i [*] + PAH _j	→ ν_1 PAH _k + ν_2 PAH _{k+1} + ν_3 H ₂ + H	siehe Abschnitt 4.3.3		
<i>PAH-Kondensation an Rußpartikeln ($1 \leq i \leq 3$ und $1 \leq j \leq 29$)</i>				
PAH _i + SOOT _j	→ ν_1 SOOT _j + ν_2 SOOT _{j+1} + ν_3 H ₂	siehe Abschnitt 4.3.3		
PAH _i [*] + SOOT _j	→ ν_1 SOOT _j + ν_2 SOOT _{j+1} + ν_3 H ₂ + H	siehe Abschnitt 4.3.3		

Tabelle 4.3: Geschwindigkeitskoeffizienten der Rußoberflächenchemie gemäß der Arbeit von Appel et al. [6] in Arrhenius Form: $k = k_0 T^\alpha \exp(-T/T_a)$. Die Einheiten sind mol, cm, s und K.

<i>Rußoberflächenchemie</i>				k_0	α	T_a
SOOT* + C ₂ H ₂	→	Produkte		8,0E+7	1,56	1912
SOOT* + O ₂	→	Produkte		2,2E+12	0	3774

5 Validierung

Hier wird die Validierung des in Kapitel 4 vorgestellten Modellierungsansatzes für PAHs und Ruß, im Folgenden Standardmodell genannt, gezeigt. Es wurden unterschiedliche akademische Experimente ausgewählt, die jeweils einzelne Aspekte eines technisch relevanten Verbrennungssystems abbilden, oder in besonderer Weise dazu geeignet sind, den Einfluss von Modellverbesserungen herauszuarbeiten. Wie bei den anwendungsnäheren Testfällen (Kapitel 6 und 7) beschränkt sich die Auswahl hier auf C_2H_4 -Flammen. Zunächst werden in Abschnitt 5.1 laminare Vormischflammen bei atmosphärischem und erhöhtem Druck behandelt. Dabei werden die erweiterte PAH-Chemie und deren Auswirkung auf Rußnukleation und die frühe Phase des Rußwachstums analysiert. In Abschnitt 5.2 geht es um die Pyrolyse von C_2H_4 bei Stoßrohrbedingungen. Diese Experimente geben Rückschlüsse über die Qualität von Rußvorhersagen bei hohen Drücken und hohen Temperaturen. Der Einfluss partieller Vormischung bei Äquivalenzverhältnissen im Bereich der Rußgrenze wird in Abschnitt 5.3 anhand atmosphärischer Reaktorexperimente untersucht. Der Fokus von Abschnitt 5.4 ist die Rußoxidation. Dazu dienen eine Reihe von laminaren Diffusionsflammen, bei denen der Luft- und der Brennstoffimpuls erhöht wurden, um die Transition von einer nicht rauchenden zu einer rauchenden Flamme zu untersuchen. Anhand dieser Flammen wird außerdem gezeigt, dass die Berücksichtigung von fraktalen Rußaggregaten von entscheidender Bedeutung für genaue Vorhersagen der Rußmorphologie ist. Abschnitt 5.5 handelt von partiell-vorgemischten Flammen. Bei diesen ändern sich in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses der maximale Rußvolumenbruch und die Form der Rußverteilung.

Referenzrechnungen mit dem Vorgängermodell von Blacha et al. [20] dienen dazu, die in dieser Arbeit erzielten Fortschritte herauszuarbeiten. Die Qualität der Ergebnisse wird außerdem durch Vergleiche mit unterschiedlichen Modellen aus der Literatur bewertet. Diese sind in Tabelle 5.1 aufgeführt und einige davon verwenden deutlich detailliertere Reaktionsmechanismen. Unter der Annahme, dass der Rechenbedarf quadratisch mit der Anzahl der Komponenten skaliert, ist zum Beispiel das Modell von Slavinskaya und Frank [247] 3,6-mal rechenzeitintensiver als das Standardmodell. Wenn nicht anders angegeben, wird für alle Simulationen der selbe Satz an Modellkonstanten verwendet.

Tabelle 5.1: Modellvergleich. Die Anzahl der Komponenten N_k und Reaktionen N_r beinhaltet die Gasphase und PAHs. Die Modelle sind nach steigendem N_k sortiert.

	N_k/N_r	Nukleationskomponente(n)	Rußmodell
Blacha [19]	46/413	PAH ₃	Zweigleichungsmodell (monodispers)
Blacha et al. [20]	46/413	PAH ₃	univariater Sektionalansatz (polydispers sphärisch)
Standardmodell	49/524	PAH ₃ , PAH ₃ *	univariater Sektionalansatz (polydispers fraktal)
Slavinskaya und Frank [247]	93/729	PAHs zwischen A4 und BAPYR	Method of Moments (polydispers sphärisch)
Kholghy et al. [148]	94/754	BAPYR, BAPYR*S, BGHIF	multivariater Sektionalansatz (polydispers fraktal)
Vlasov und Warnatz [273]	141/1700	gelumpfte Rußvorläufer	<i>free radical polymerisation</i> mit diskreter Galerkin Methode
Bhatt und Lindstedt [15]	285/1520	A4	univariater Sektionalansatz (polydispers fraktal)
Chernov et al. [33]	keine Angabe	A4	multivariater Sektionalansatz (polydispers fraktal)
Khosousi und Dworkin [150]	keine Angabe	A4	multivariater Sektionalansatz (polydispers fraktal)

5.1 Laminare Vormischflammen

Da Rußoxidation bei der vorgemischten Verbrennung unter Brennstoffüberschuss praktisch nicht auftritt, eignen sich laminare Vormischflammen in besonderer Weise zur isolierten Validierung von Rußnukleations- und Rußwachstumsmodellen. Ein weiterer Vorteil von laminaren Vormischflammen ist, dass diese in vielen Fällen in guter Näherung eindimensional sind und damit mit einem vergleichbar geringen Rechenaufwand modelliert werden können. Allerdings wurde in einer kürzlich veröffentlichten Studie von Xuan und Blanquart [286] gezeigt, dass diese Annahme nicht universell gültig ist. So ergab der Vergleich von 1D- und 2D-Simulationen mit Messwerten, dass insbesondere bei laminaren Vormischflammen, bei denen stromab der Flamme ein Staukörper zur Flammenstabilisierung angebracht ist, 2D-Effekte einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf Temperatur- und Rußprofile haben können. Daher wurde in dieser Arbeit eine Reihe von Vormischflammen [269] modelliert, bei denen kein Staukörper angebracht war. Diese Flammen wurden vom International Sooting Flame Workshop als Validierungstestfälle vorgeschlagen (ISF-3 Targetflamme 4). Im Einzelnen wurden 6 Ethylenflammen bei unterschiedlichen Drücken und Äquivalenzverhältnissen experimentell untersucht, wobei die atmosphärische C₂H₄-Flamme mit $\phi = 2,5$ abgehoben ist und aufgrund

ausgeprägter 2D-Effekte [286] nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Die experimentellen Untersuchungen beinhalten LII-Messungen (Laser-induzierte Inkandescenz) des Rußvolumenbruchs mit einer Messunsicherheit von $\pm 30\%$ und SV-CARS-Messungen (shifted-vibrational coherent anti-Stokes Raman Spektroskopie) der Temperatur mit einer Messunsicherheit von $\pm 3\%$ [269].

Um die Konsistenz des Rußmodells im Hinblick auf eine korrekte Vorhersage der Gaszusammensetzung und insbesondere der Rußvorläufer (Acetylen und Benzol) zu untersuchen, wurden zusätzlich Simulationen einer atmosphärischen C_2H_4 -Flamme mit $\phi = 3,06$ durchgeführt. Für diese Flamme wurden umfangreiche Messungen von Komponenten mittels Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC-MS) [31] durchgeführt. Die von den Autoren [31] abgeschätzte Messunsicherheit beträgt $\pm 15\%$ für Hauptkomponenten, $\pm 20\%$ für andere Komponenten und mindestens Faktor 2 für einige der PAHs in Abb. 5.1.1. Außerdem liegen Thermoelementmessungen der Temperatur vor.

Die eindimensionalen Rechengitter sind im Bereich der Brennerstirnplatte verfeinert, da dort insbesondere bei erhöhtem Druck hohen axiale Gradienten auftreten. Die Temperatur wurde, wie in der Literatur gängig, durch Interpolation gemessener Temperaturprofile auf ein Rechengitter vorgeben. Dadurch treten keine Modellierungsunsicherheiten durch den unbekannten Wärmestrom an der Brenneroberfläche und durch Wärmestrahlung auf. Die Einströmbedingungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Abbildung 5.1.1 zeigt, dass die mit dem Standardmodell berechneten Molenbrüche von wichtigen Komponenten der Gasphase in exzellenter Übereinstimmung zum Experiment sind. Ein Vergleich von gemessenen und berechneten Rußvorläuferkomponenten ist in Abb. 5.1.2 dargestellt. Sowohl das Standardmodell als auch das Modell von Blacha et al. [20] stimmen gut mit Acetylen-, Benzol- und Toluolmessungen überein. Der Vergleich beider Modelle zeigt, dass das Standardmodell zu höheren Rußvorläuferkonzentrationen als das Blacha et al. [20] Modell führt. Dieser Unterschied resultiert aus niedrigeren Rußwachstumsraten (siehe auch Tabelle 5.3), die wiederum einen niedrigeren Verbrauch von Rußvorläuferkomponenten bewirken. Bei Benzol unterscheiden sich die beiden Modellen fast um einen Faktor 2, was zeigt, dass Rückkopplungseffekte von Ruß auf die Gasphase signifikant sein können. Die kleinen + Zeichen im Diagramm unten rechts in Abb. 5.1.2 sind gemessene Molenbrüche von PAHs mit einer Molmasse zwischen 100 und 200 g/mol. Dieser Massenbereich entspricht der PAH_1 -Klasse. Da die gemessenen Molenbrüche der individuellen PAH-Moleküle an jeder Position in der Flamme um mehr als eine Größenordnung streuen, ist ein Vergleich von berechneten PAH_1 -Profilen mit gemessenen PAH-Daten schwierig. Da das berechnete Profil innerhalb der Streubreite der Messwerte liegt, ist dieser Vergleich dennoch ein Indikator dafür, dass

Tabelle 5.2: Randbedingungen der laminaren Vormischflammen.

p [bar]	ϕ	$Y_{C_2H_4}$	Y_{O_2}	Y_{N_2}	Y_{Ar}	T_{in} [K]	u_{in} [m/s]	Literaturstelle
1	2,3	0,135	0,202	0,663	0,0	300	0,073	[269]
1	3,06	0,167	0,187	0,0	0,646	300	0,059	[31]
3	2,3	0,135	0,202	0,663	0,0	1414	0,248	[269]
3	2,5	0,145	0,199	0,656	0,0	1408	0,250	[269]
5	2,05	0,122	0,205	0,673	0,0	1708	0,221	[269]
5	2,4	0,140	0,200	0,660	0,0	1644	0,213	[269]

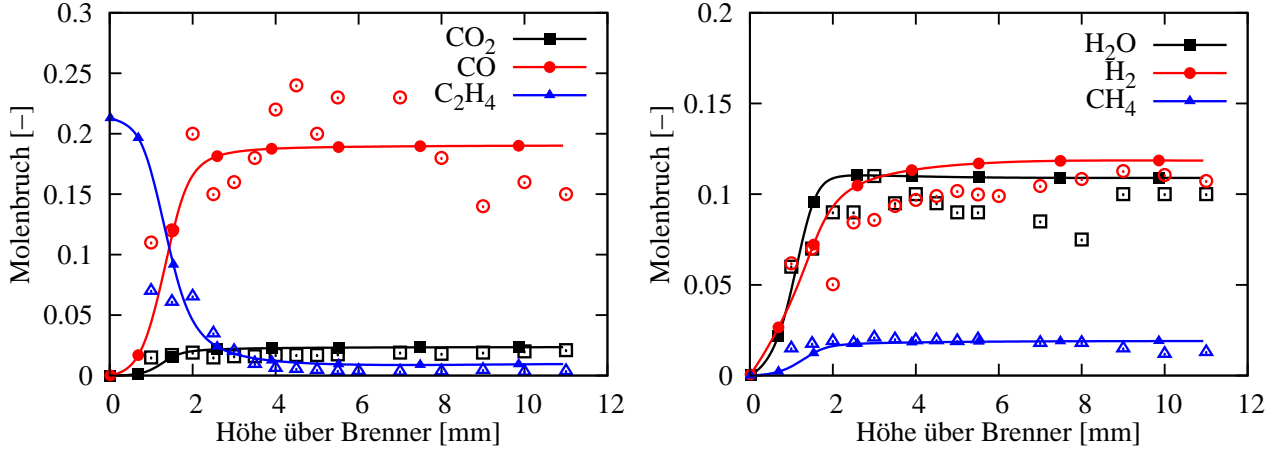


Abbildung 5.1.1: Berechnete und gemessene [31] Profile ausgewählter Komponenten in einer atmosphärischen laminaren vorgemischten Ethylenflamme [31]. Simulation: Linie mit geschlossenen Symbolen. Experiment: Offene Symbole.

das Standardmodell die Konzentration von PAH_1 hinreichend genau wiedergibt. Das Vorgängermodell von Blacha et al. [20] führt hingegen zu signifikant weniger PAH_1 , da, wie im Folgenden gezeigt werden wird, der Verbrauch von PAH_1 durch zu schnelles PAH -Wachstum zu hoch ist.

Das linke Diagramm in Abbildung 5.1.3 zeigt berechnete und gemessene [269] Profile des Rußvolumenbruchs f_v in einer atmosphärischen Vormischflamme mit $\phi = 2,3$. Im Vergleich zum Modell von Blacha et al. [20] führt das Standardmodell, in Übereinstimmung mit dem Experiment, zu einer verzögerten Rußbildung und zu niedrigeren Rußvolumenbrüchen. Damit liefert das Standardmodell ähnlich gute Ergebnisse wie der Ansatz von Slavinskaya et al. [247] bei dem die PAHs bis zu Benzo(a)pyren durch einen detaillierten Reaktionsmechanismus behandelt werden und die Rußverteilung in einem Postprocessing Schritt durch eine modifizierte Version [23] des Frenklach und Wang Modells [85] berechnet wird.

Der Einfluss von Unsicherheiten im gemessenen Temperaturprofil auf die berechnete Rußverteilung ist im rechten Diagramm von Abb. 5.1.3 dargestellt. Dort wird das Standardmodell mit Simulationen verglichen, bei denen das vorgegebene Temperaturprofil im Rahmen der

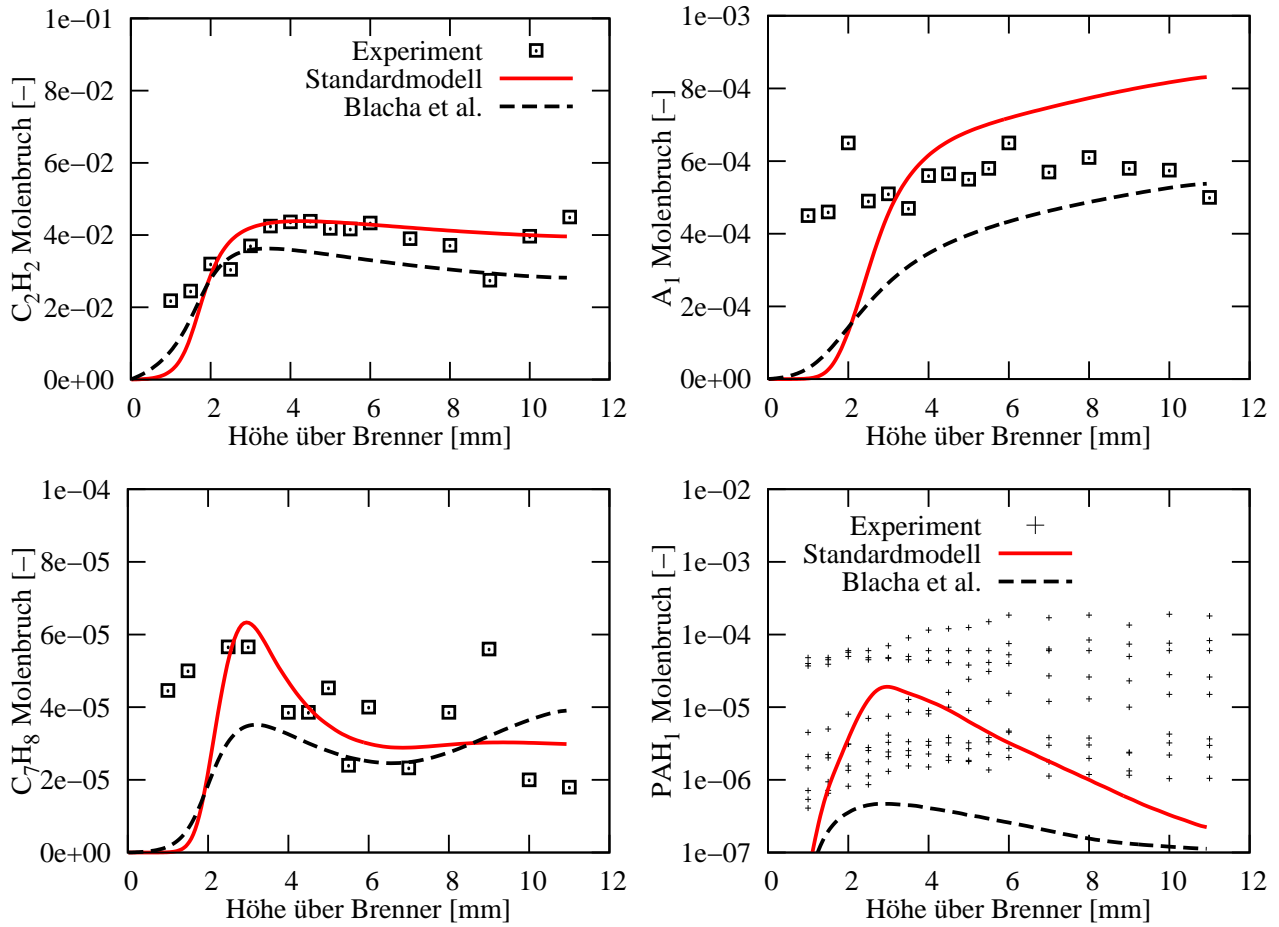


Abbildung 5.1.2: Berechnete und gemessene [31] Profile von Rußvorläuferkomponenten in einer atmosphärischen laminaren vorgemischten Ethylenflamme [31].

Messunsicherheit ($\pm 3\%$) skaliert wurde. Diese Studie zeigt eine hohe Sensitivität des Rußvolumenbruchs bezüglich der Temperatur. So folgt aus einer Temperaturänderung um 3% eine Änderung des Rußvolumenbruchs um etwa Faktor 2. Dabei führt eine niedrigere Temperatur zu mehr Ruß und umkehrt. Da eine Temperaturverringerung um 3% , wie in Abb. 5.1.4 dargestellt, eine Erhöhung des Benzolmassenbruchs um einen Faktor von etwa 2 bewirkt, sind diese Zusammenhänge auf die Temperaturabhängigkeit Benzols (und möglicherweise anderer Aromaten) zurückzuführen, während Acetylen weniger sensitiv auf Temperaturänderungen reagiert (siehe rechtes Diagramm in Abb. 5.1.4). Die Änderung des Benzolmassenbruchs hat signifikante Auswirkungen auf die einzelnen Rußwachstumspfade. So geht aus der Quelltermanalyse in Tabelle 5.3 (die im Folgenden noch ausführlich diskutiert wird) hervor, dass die hohe Sensitivität von Benzol (und damit der PAH-Klassen) dazu führt, dass der Rußquellterm ω_s von $18,2 \text{ g}/(\text{s m}^3)$ im T-3% Fall auf $3,6 \text{ g}/(\text{s m}^3)$ im T+3% Fall, bei einem gleichzeitigen Rückgang des prozentualen Anteils der PAH-Kondensation von etwa $19,6\%$ auf $4,8\%$, führt. Eine Veränderung der Randbedingungen im Rahmen der Messgenauigkeiten führt also zu

deutlichen qualitativen und quantitativen Unterschieden in der berechneten Rußverteilung.

Abbildung 5.1.5 zeigt, dass die Tendenz von steigendem Rußvolumenbruch mit steigendem Druck und steigendem Brennstoffüberschuss korrekt wiedergegeben wird. Die Verzögerung der Rußbildung ist bei erhöhtem Druck aufgrund der insgesamt schnelleren Chemie nicht so ausgeprägt wie im atmosphärischen Fall. Das Standardmodell liefert auch bei erhöhtem Druck ähnliche gute Ergebnisse wie der Ansatz von Slavinskaya et al. [247]. Während insgesamt eine gute quantitative Übereinstimmung zu den Messwerten und eine mehr oder weniger ausgeprägte Verbesserung im Vergleich zum Modell von Blacha et al. [20] erzielt wurde, sagt das Standardmodell bei der 5 bar, $\phi = 2,05$ Flamme deutlich zu wenig Ruß vorher. Diese Diskrepanz kann mehrere Ursachen haben. Zum einen wird diese Flamme bei schwach rußenden Bedingungen betrieben. Unter diesen Bedingungen reagiert Ruß sehr sensitiv auf kleinste Änderungen des Äquivalenzverhältnisses (vergleiche Abschnitt 5.3). Zum anderen müssen, wie oben anhand von Abb. 5.1.3 diskutiert, Unsicherheiten in den Randbedingungen in Betracht gezogen werden. Insbesondere liegen die 3- und 5-bar Flammen im Gegensatz zur etwas abgehobenen atmosphärischen Flamme auf der Brennermatrix auf. Daher konnte bei den Hochdruckflammen, wie die Temperaturprofile in Abb. 5.1.6 verdeutlichen, der Temperaturgradient stromauf der Reaktionszone durch das Experiment nicht oder nur teilweise aufgelöst werden. Dies führt zu zusätzlichen Unsicherheiten in den Randbedingungen, da im Gegensatz zur atmosphärischen Flamme keine Umgebungsbedingungen am Einströmrand vorliegen und sich die Einströmtemperatur auch nicht aus den experimentellen Daten ableiten lässt. Bei den Rechnungen mit dem Standardmodell wurde, wie in früheren Arbeiten von Blacha et al. [20] angenommen, dass die Einströmtemperatur der Temperatur am ersten CARS-Messpunkt (welcher einen Abstand von etwa 0,2 bis 0,5 mm zur Brennerstirnplatte hat) entspricht. Um den Einfluss der unbekannten Einströmtemperatur auf den Rußvolumenbruch zu quantifizieren, wurden die Hochdruckflammen zusätzlich mit einem modifizierten Temperaturprofil modelliert bei dem eine Einströmtemperatur von 473 K gewählt wurde. Dies entspricht den Herstellerangaben [246] zur Temperaturbeständigkeit der Bronzematrix in einer oxidierenden Umgebung. Dabei wurde die Einströmgeschwindigkeit entsprechend angepasst, um den Massenstrom konstant zu halten. Mit Ausnahme der 5 bar, $\phi = 2,4$ Flamme, führt die geänderte Einströmtemperatur zu deutlich höheren Rußvolumenbrüchen. Der Einfluss der Temperaturänderung auf den Rußvolumenbruch lässt sich durch die in Abb. 5.1.4 gezeigte Temperaturabhängigkeit von Benzol erklären, wobei die 5 bar, $\phi = 2,05$ Flamme eine besonders hohe Sensitivität zeigt.

Die Unterschiede zwischen dem Standardmodell und dem Modell von Blacha et al. [20] werden im Folgenden anhand einer detaillierten Auswertung der atmosphärischen Flam-

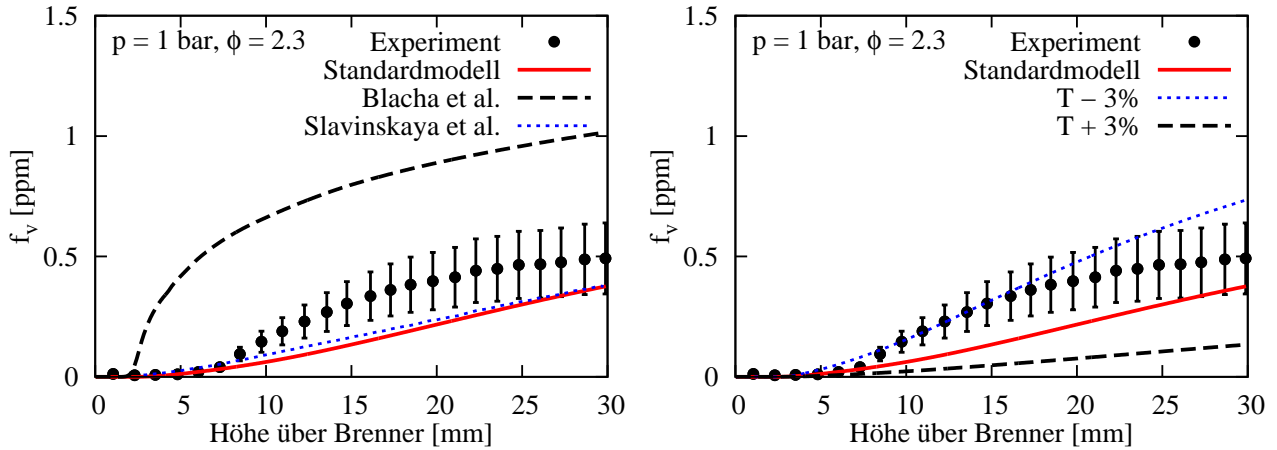


Abbildung 5.1.3: Gemessene [269] und berechnete Rußvolumenbrüche in einer laminaren, vorgemischten Ethylenflamme. Links: Vergleich zu Modellen aus der Literatur [20, 247]. Rechts: Variation des Temperaturprofils. Die Punkte sind Messwerte und die Fehlerbalken repräsentieren eine Messunsicherheit von $\pm 30\%$ [269].

me (bei der wie oben gezeigt klar definierte Einstrombedingungen vorliegen) analysiert. Die diesbezüglich diskutierten Ergebnisse sind repräsentativ für die anderen, in Tabelle 5.2 aufgeführten Flammen. Abbildung 5.1.7 zeigt berechnete Massenbrüche der PAH-Klassen, der PAH-Radikale und der kleinsten Rußklasse SOOT_1 . Die mit dem irreversiblen Modell von Blacha et al. [20] berechneten PAH- und SOOT_1 -Profile erreichen etwa an der selben Position ihr Maximum. Dabei steigen die Maximalwerte mit steigender Masse von PAH_1 bis zu SOOT_1 , was darauf hindeutet, dass PAH_1 schnell durch PAH-Wachstum verbraucht wird. Das Standardmodell führt aufgrund der erweiterten PAH-Chemie zu deutlichen qualitativen Veränderungen der PAH-Größenverteilung. PAH-Wachstum durch C_2H_2 -Anlagerung und PAH-Kollisionen sind im Vergleich zum Blacha et al. [20] Modell langsamer, da diese Prozesse ein PAH-Radikal benötigen und die Konzentration von PAH-Radikalen klein gegenüber der der korrespondierenden PAH-Moleküle ist (siehe unten). Das langsamere PAH-Wachstum führt wiederum zu einer Akkumulation von PAH_1 welches dadurch nun die PAH-Klasse mit dem größten Massenbruch ist. Die größeren PAH-Klassen und SOOT_1 werden weiter stromab gebildet und weisen deutliche kleinere Maximalwerte auf. Dieser Zusammenhang ist die Ursache der verzögerten Rußbildung in Abb. 5.1.3.

Das Ergebnis, dass die Konzentration von kleinen PAHs (die obere Grenze von PAH_1 entspricht etwa der Molmasse von 4-Ring PAHs) deutlich höher ist als die von größeren PAH-Molekülen wird durch einige experimentelle Studien bestätigt. Zum Beispiel zeigten Di Lorenzo et al. [56], dass in vorgemischten CH_4/O_2 Flammen mit Brennstoffüberschuss die Konzentration von 5- bis 7-Ring PAHs nahezu vernachlässigbar klein gegenüber der Konzen-

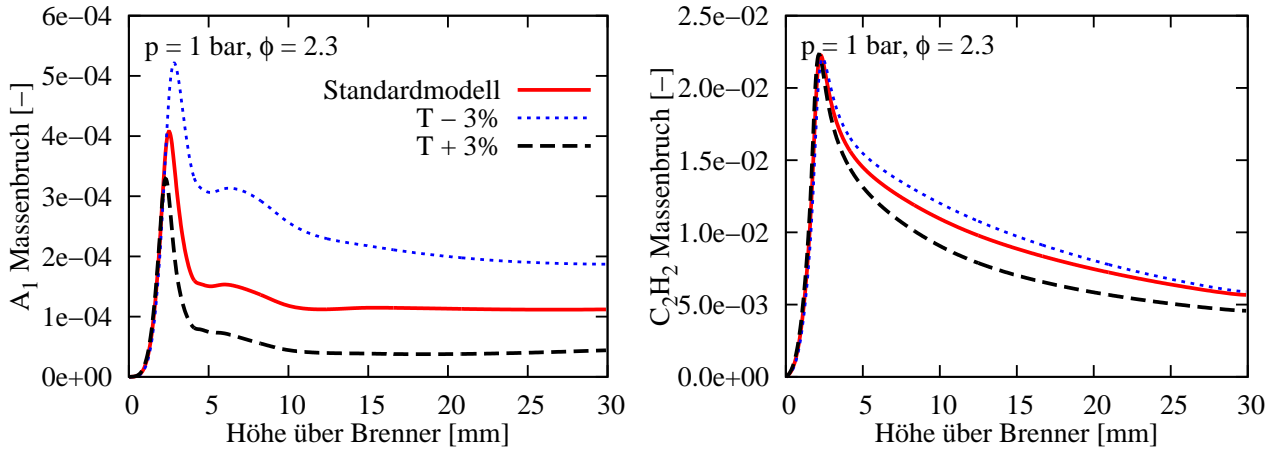


Abbildung 5.1.4: Einfluss des Temperaturprofils auf berechnete Komponentenmassenbrüche in einer laminaren, vorgemischten Ethylenflamme [269].

tration von kleineren PAHs ist. Ähnliche Beobachtungen wurden in Stoßrohrexperimenten zur Oxidation von Toluol und Heptan [280] und zur Pyrolyse von C_2H_4 und C_2H_2 [239, 240] gemacht. Das untere Diagramm in Abb. 5.1.7 zeigt Profile der PAH-Radikale. Diese haben eine ähnliche Form wie die Profile der entsprechenden PAH-Moleküle, jedoch ist die Konzentration der PAH-Radikale, in Übereinstimmung zu Messungen [14, 110], bis zu drei Größenordnungen kleiner als die der korrespondierenden Moleküle.

Die Quelltermanalyse in Tabelle 5.3 zeigt die Auswirkungen der erweiterten PAH-Chemie¹ auf die einzelnen Rußbildungs- und Rußwachstumspfade. Beim irreversiblen PAH-Modell von Blacha et al. [20] ist der Anteil von Rußnukleation zur gesamten Rußbildung in allen untersuchten Flammen größer als 23 % während dieses Verhältnis beim Standardmodell in der Größenordnung von 0,1 % liegt. Dieser deutlich niedrigere Wert ist in Übereinstimmung mit experimentellen und numerischen Studien, die zeigten, dass der Nukleationsquellterm um Größenordnungen kleiner als Oberflächenwachstum ist [11, 65, 142, 284]. Die Quelltermanalyse des Standardmodells deutet an, dass der Anteil von Nukleation am gesamten Rußquellterm mit steigendem Druck etwas zunimmt, zumindest beim Übergang von 3 auf 5 bar. Der prozentuale Anteil von PAH-Kondensation steigt mit steigendem Äquivalenzverhältnis. Bei der brennstoffreichsten Flamme ($\phi = 3,06$), ist der Anteil der Kondensation (63 %) sogar deutlich höher als der Anteil von C_2H_2 -Anlagerung (36 %). Das Modell ist also in der Lage den Übergang von C_2H_2 -dominiertem zu PAH-dominiertem Rußwachstum wiederzugeben.

¹Die beiden Modellen unterscheiden sich durch mehr als die PAH-Chemie. Es wurde allerdings in vorherigen Arbeiten [67] gezeigt, dass die im Folgenden diskutierten Zusammenhänge hauptsächlich auf die PAH-Chemie zurückzuführen sind.

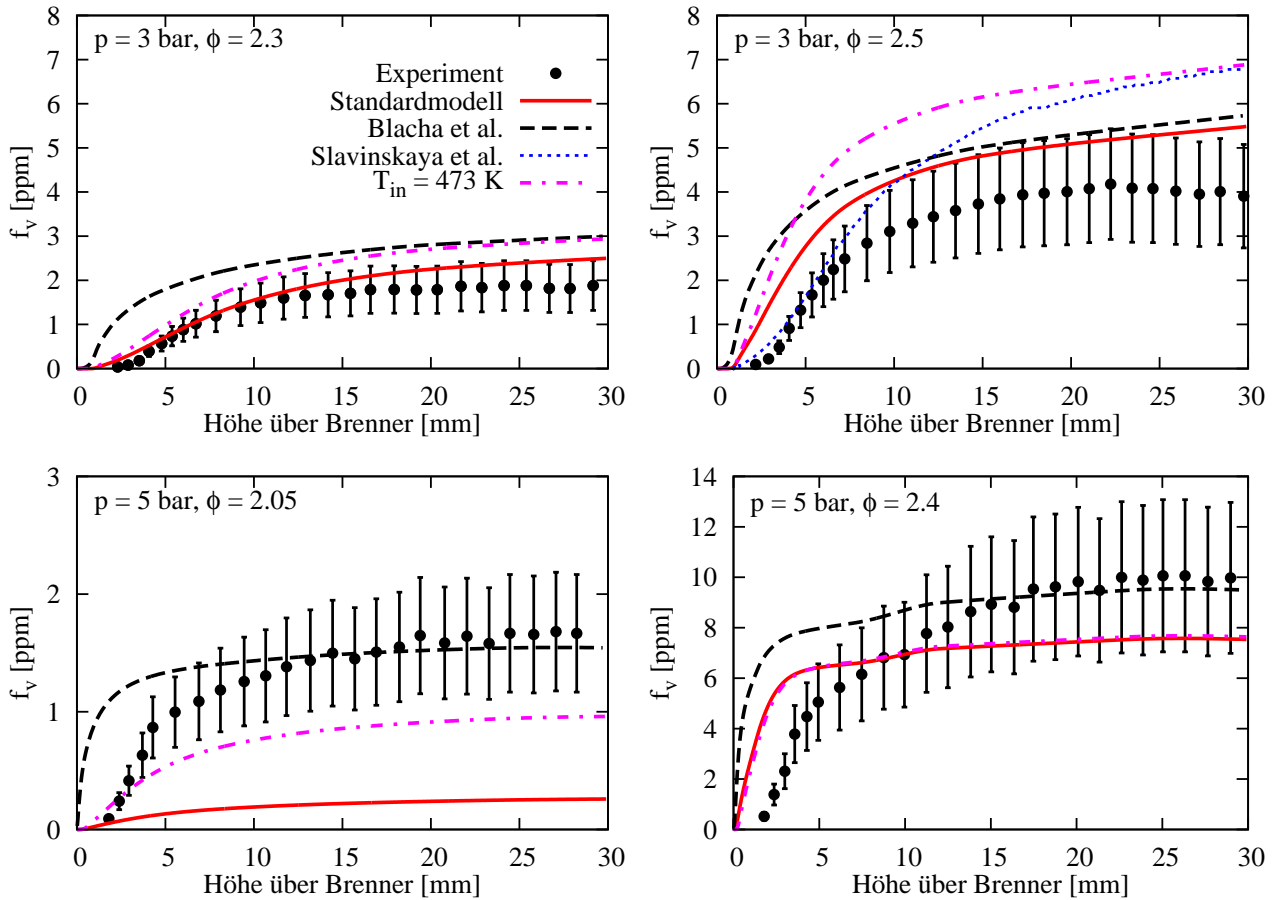


Abbildung 5.1.5: Gemessene und berechnete Rußvolumenbrüchen in laminaren, vorgemischten Ethylenflammen mit unterschiedlichen Drücken und Äquivalenzverhältnissen. Die Punkte sind Messwerte und die Fehlerbalken repräsentieren eine Messunsicherheit von $\pm 30\%$ [269].

5.2 Rußertrag nach Verdichtungsstößen

Stoßrohrexperimente eignen sich in besonderer Weise dazu, reaktionsfähige Gemische quasi-instantan auf einen definierten Zustand zu bringen und dadurch einen genauen Einblick in die Reaktionskinetik des jeweiligen Gemischs zu erhalten. Insbesondere können in Stoßrohrexperimenten höhere Drücke und Temperaturen als in Laborflammen erzielt werden. Beides sind wichtige Aspekte für ein möglichst allgemeingültiges Rußmodell. Vlasov und Warnatz [273] untersuchten die Rußbildung bei der Pyrolyse von Ethylen nach reflektierten Verdichtungsstößen im Stoßrohr durch Messungen des Rußertrags und durch numerische Simulationen. Der Rußertrag ist definiert als das Verhältnis von in Rußteilchen gebundener Kohlenstoffmasse zur gesamten Kohlenstoffmasse. Im Modell von Vlasov and Warnatz [273] wird die Kinetik von PAHs bis Pyren und Polyinen bis $C_{12}H_2$ durch einen detaillierten Reaktionsmechanismus mit 1700 Elementarreaktionen und 141 Komponenten beschrieben. Die Rußgrö-

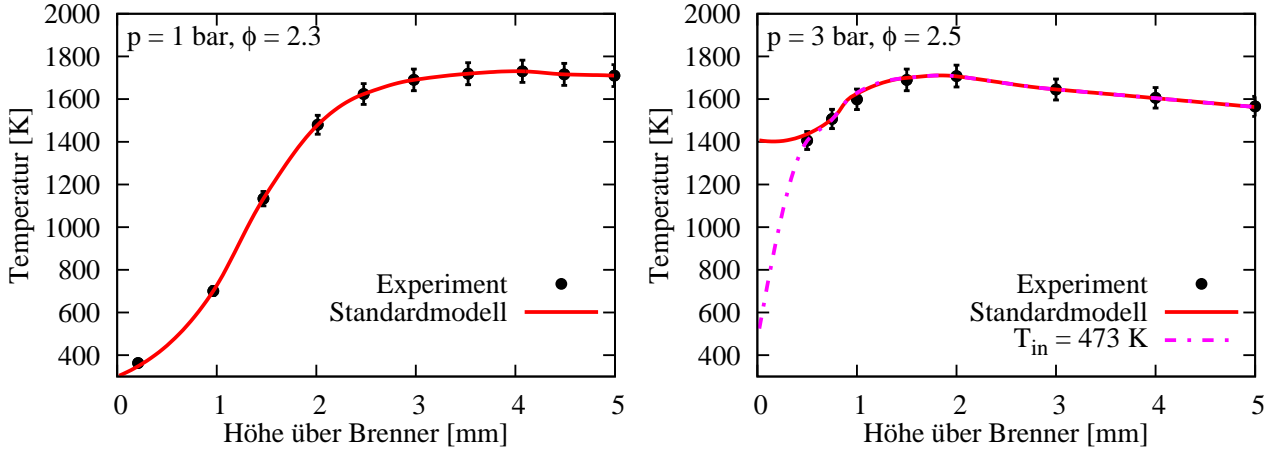


Abbildung 5.1.6: Gemessene und interpolierte Temperaturprofile in laminaren Vormischflammen. Die Punkte sind Messwerte und die Fehlerbalken repräsentieren eine Messunsicherheit von $\pm 3\%$ [269].

Tabelle 5.3: Integrierte Rußbildungsquellterme in laminaren Vormischflammen. ω_s ist die Summe aus Nukleation, C_2H_2 -Anlagerung und PAH-Kondensation in $[g/(s\ m^3)]$. ω_{nuc}/ω_s , ω_{sgwth}/ω_s , und ω_{cond}/ω_s sind die prozentualen Anteile von Nukleation, Oberflächenwachstum durch C_2H_2 -Anlagerung und Rußwachstum durch PAH-Kondensation an Rußpartikeln.

Bedingungen			Standardmodell				Blacha et al.	
p [bar]	ϕ	Variante	ω_s	ω_{nuc}/ω_s	ω_{sgwth}/ω_s	ω_{cond}/ω_s	ω_s	ω_{nuc}/ω_s
1,0	2,3	T-3%	18,2	0,12	80,24	19,64		
1,0	2,3		9,7	0,10	87,26	12,64	27,5	24,80
1,0	2,3	T+3%	3,6	0,10	95,11	4,79		
1,0	3,1		35,0	0,14	36,47	63,39	98,6	45,40
3,0	2,3		39,5	0,11	87,25	12,64	49,7	23,95
3,0	2,5		80,2	0,10	83,27	16,63	86,7	25,14
5,0	2,05		3,8	0,30	96,08	3,62	33,4	34,74
5,0	2,4		103,0	0,28	85,03	14,69	146,0	27,49

ßenverteilung wird durch eine diskrete Galerkin Methode von Deuffhard und Wulkow [52] aufgelöst. Die Stoßrohrexperimente wurden bei einem Druck von 50 bar betrieben und durch adiabat-isochore Reaktoren mit einer Verweilzeit von 1,5 ms modelliert. Dabei wurden sowohl die Anfangstemperaturen als auch die Kohlenstoffkonzentrationen (4,0, 4,7 und 7,4 mol/m³ Kohlenstoffatome in Argon) variiert. Als Anfangsbedingungen für die Simulationen werden Massenbrüche benötigt, welche in Abhängigkeit der gegebenen molaren Konzentration c_α gemäß

$$Y_\alpha = c_\alpha \frac{M_\alpha}{\rho} \quad (5.1)$$

berechnet wurden.

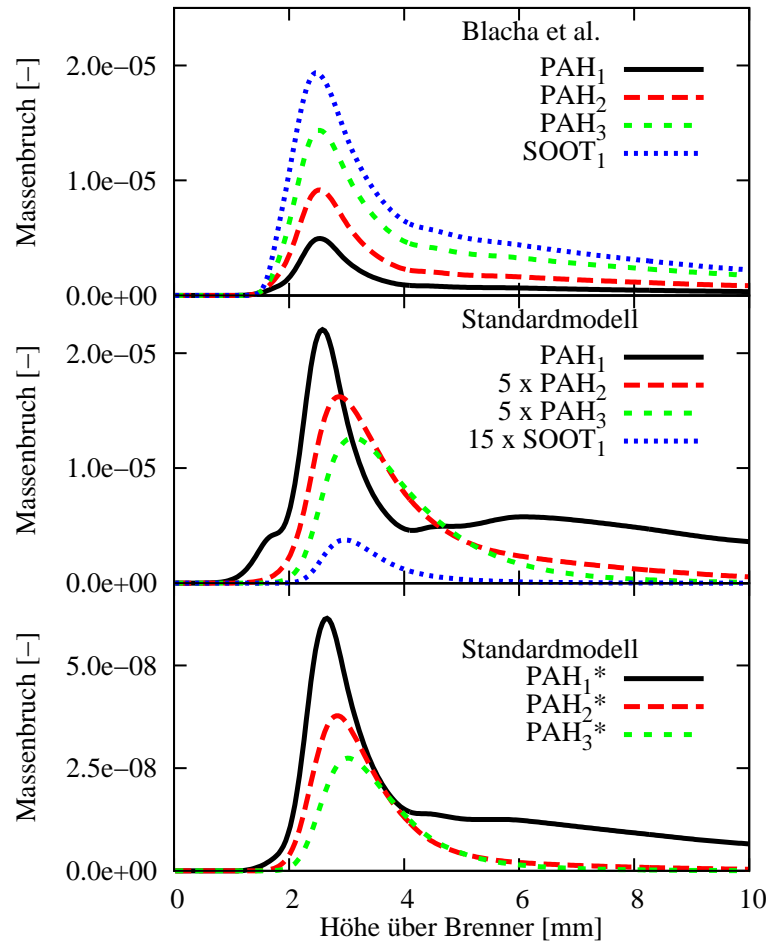


Abbildung 5.1.7: Berechnete Massenbrüche von PAHs, PAH-Radikalen und SOOT_1 in einer laminar vorgemischten Ethylenflamme mit $p = 1$ bar und $\phi = 2,3$. Oberes Diagramm: Irreversible PAH-Chemie. Mittleres und unteres Diagramm: Reversible PAH-Chemie.

Die zeitlichen Verläufe der Temperatur und des Ethylenmassenbruchs bei verschiedenen Anfangstemperaturen und Kohlenstoffkonzentrationen sind in Abb. 5.2.1 dargestellt. Bei der höheren Temperatur ist die Pyrolyse und dadurch der Verbrauch von Ethylen schneller. Durch endotherme Reaktionen fällt die Temperatur im zeitlichen Verlauf ab. Dieser Temperaturabfall wird erwartungsgemäß mit steigender Kohlenstoffkonzentration größer und kann mehr als 100 K betragen.

Abbildung 5.2.2 zeigt einen Vergleich von berechneten und gemessenen Rußerträgen am Ende der Verweilzeit von 1,5 ms. In der linken Spalte wird das Standardmodell mit Modellen aus der Literatur verglichen. Während das Standardmodell und das Modell von Vlasov und Warnatz [273] den Verlauf des Rußertrags mit der Temperatur bei allen Kohlenstoffkonzentrationen qualitativ genau beschreiben, führt das Modell von Blacha et al. [20] zu einem monotonen Anstieg des Rußertrags mit steigender Temperatur. Der glockenförmige

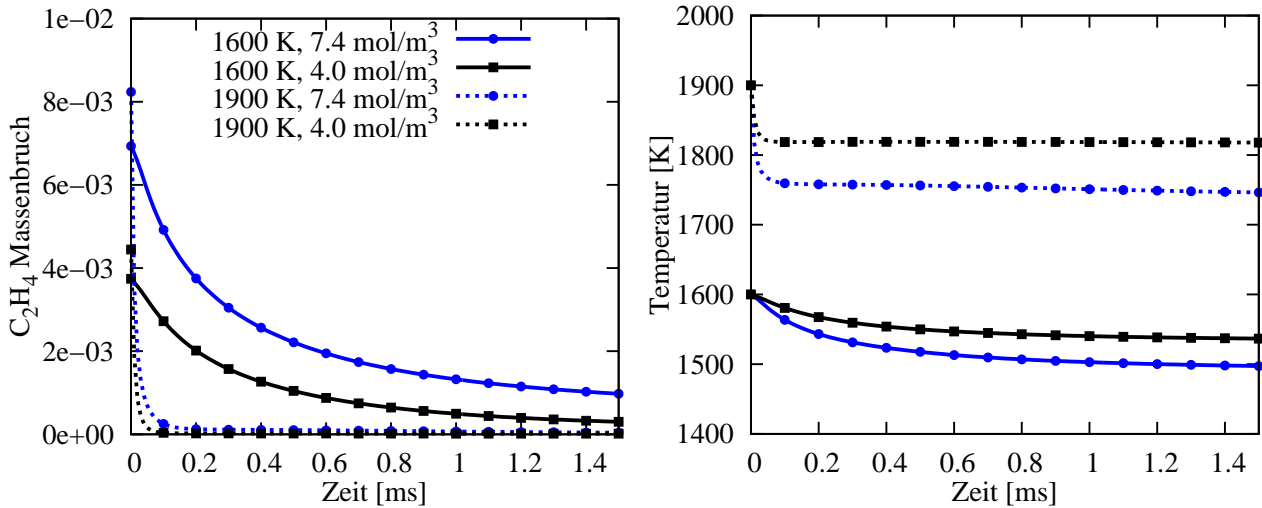


Abbildung 5.2.1: Zeitliche Verläufe berechneter Ethylenmassenbrüche und Temperaturen in einem adiabat isochoren Reaktor bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen und Kohlenstoffatomkonzentrationen. Die Symbole dienen lediglich der Übersichtlichkeit.

Verlauf des Rußertrags mit der Temperatur wird nach Vlasov und Warnatz [273] durch die chemische Kinetik der PAHs verursacht. Der Rückgang bei Temperaturen von über 1800 - 1900 K wird im irreversiblen PAH-Modell von Blacha et al. [20] offensichtlich nicht korrekt berücksichtigt. Akkurate Rußvorhersagen bei hohen Temperaturen sind wichtig für die Simulation technischer Verbrennungssysteme, da diese häufig mit vorgeheizter Luft betrieben werden, wodurch entsprechend hohe Flammentemperaturen erreicht werden können. In der rechten Spalte von Abb. 5.2.2 wird die parametrische Sensitivität des Standardmodells untersucht. Zunächst zeigt sich, dass Simulationen mit einem konstanten sterischen Faktor $\alpha = 1$ ebenfalls zu einer korrekten Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Rußertrags führen. Der glockenförmige Verlauf wird also nicht durch die empirische Dämpfungsfunktion für α (Gleichung (4.56))² aufgeprägt, sondern ist, wie auch in früheren Arbeiten [67] gezeigt wurde, auf die Berücksichtigung von PAH-Radikalen und reversibler PAH-Chemie zurückzuführen. Bei 4,0 und 4,7 mol/m³ bewirkt eine Verdoppelung der Reaktionsrate von Rußoberflächenwachstum durch C₂H₂-Anlagerung eine bessere quantitative Übereinstimmung mit den Messwerten, so dass ähnliche Ergebnisse wie mit dem detaillierteren und signifikant rechenintensiveren Modell von Vlasov und Warnatz [273] erzielt werden. Allerdings führt diese modifizierte Reaktionsrate zu zu hohen Rußerträgen bei 7,4 mol/m³. Durch Skalierung von Reaktionsraten lässt sich also keine insgesamt bessere Übereinstimmung mit den Messwerten erreichen. Wärmestrahlung hat nur bei 7,4 mol/m³ einen nennenswerten Einfluss. Dort

²Die Unterschiede zwischen dem Standardmodell und der Rechnung mit $\alpha = 1$ bei $T = 1800$ K resultieren aus dem Temperaturabfall durch endotherme Reaktionen (vgl. Abb. 5.2.1).

führt sie zu einer Absenkung der Temperatur und dadurch zu einem niedrigeren Rußertrag. Insgesamt ist der Einfluss von Wärmestrahlung bei diesem Testfall allerdings nicht besonders ausgeprägt, da die absoluten Rußkonzentrationen aufgrund der starken Verdünnung mit Argon ($Y_{\text{AR}} \geq 0,98$) klein sind.

Abbildung 5.2.3 zeigt zeitliche Verläufe des Rußertrags, des PAH-Ertrags, des Acetylen-ertrags und des Diacetylen-ertrags bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen und einer Kohlenstoffatomkonzentration von $7,4 \text{ mol/m}^3$. Da das Experiment unter Sauerstoffausschluss durchgeführt wurde, und somit keine Rußoxidation stattfinden kann, steigt der Rußertrag monoton mit der Zeit an. Der PAH-Ertrag hingegen weist bei 1600 und 1900 K ein Maximum auf und sinkt im weiteren Verlauf durch die Bindung der PAHs an die Rußpartikel. Bei Temperaturen über 2200 K erfolgt keine nennenswerte PAH-Bildung mehr. Da bei diesen Temperaturen jedoch hinreichend Acetylen vorhanden ist, ist der Rückgang des Rußertrags im Hochtemperaturbereich auf die sehr niedrigen PAH-Konzentrationen und eine entsprechend langsame Rußnukleation zurückzuführen. Dass der maximale PAH-Ertrag zu jeder Zeit mehrere Größenordnungen kleiner als der C_2H_2 -Ertrag ist, legt den Schluss nahe, dass der Großteil der Rußmasse durch C_2H_2 -Anlagerung gebildet wird. Trotz ihres geringen Anteils an der Rußmasse haben PAHs einen entscheidenden Einfluss auf den Rußertrag, da ohne sie keine Rußnukleation stattfinden kann. Die hohen Acetylen-erträge bei hohen Temperaturen lassen vermuten, dass Rußmodelle mit C_2H_2 -basierten Nukleationsmodellen inhärente Schwierigkeiten haben die Temperaturabhängigkeit des Rußertrags korrekt wiederzugeben.

In neueren Arbeiten [76, 77] wird nach alternativen Erklärungen für den sinkenden Rußertrag bei hohen Temperaturen gesucht. So zeigten Emelianov et al. [76] anhand von LII-Messungen, dass der Partikeldurchmesser bei hohen Temperaturen stark zurück geht. Der Brechungsindex von Kohlenstoffnanopartikeln (in der Literatur häufig als $E(m)$ [77] bezeichnet) ist wiederum eine Funktion des Partikeldurchmessers, so dass sehr kleine Partikel im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent sind und nur im ultravioletten (UV) Bereich absorbieren. Durch einen Vergleich von Extinktionsmessungen im sichtbaren (633 nm) und im UV-Bereich (220 und 248 nm) zeigten Emelianov et al. [76], dass der Abfall des Rußertrags bei hohen Temperaturen auch durch einen entsprechend kleinen Brechungsindex verursacht werden kann. In anderen Worten, dass die Rußpartikel so klein sind, dass sie durch Extinktionsmessungen im sichtbaren Bereich nicht detektiert werden können. Diese These wird dadurch gestützt, dass Kohlenstoff unter diesen Bedingungen aus thermodynamischen Gesichtspunkten in kondensierter Form vorliegen muss [77]. Jedoch nimmt die Stabilität von PAHs bei Temperaturen über 2000 K exponentiell ab [257, 275]. Im vorliegenden Fall findet daher korrekterweise bei Temperaturen über 2200 K keine nennenswerte PAH-Bildung

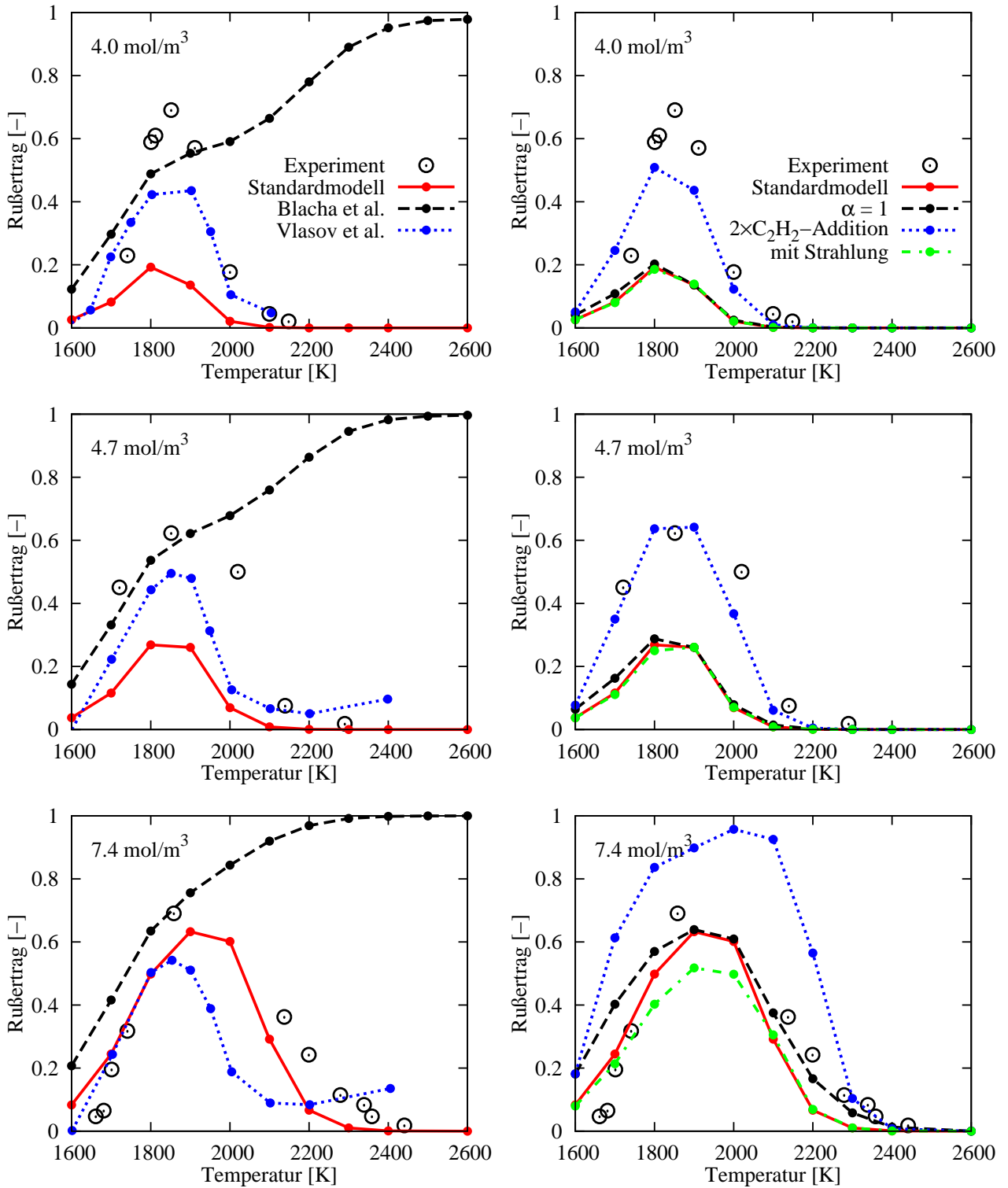


Abbildung 5.2.2: Gemessene [273] und berechnete Rußerträge bei der Pyrolyse von C_2H_4 in einem adiabat isochoren Reaktor bei unterschiedlichen Kohlenstoffkonzentrationen. Linke Spalte: Vergleich mit Modellen aus der Literatur [20, 273]. Rechte Spalte: Parametervariationen. Die Symbole repräsentieren die Anfangstemperaturen mit denen der Rußertrag berechnet wurde.

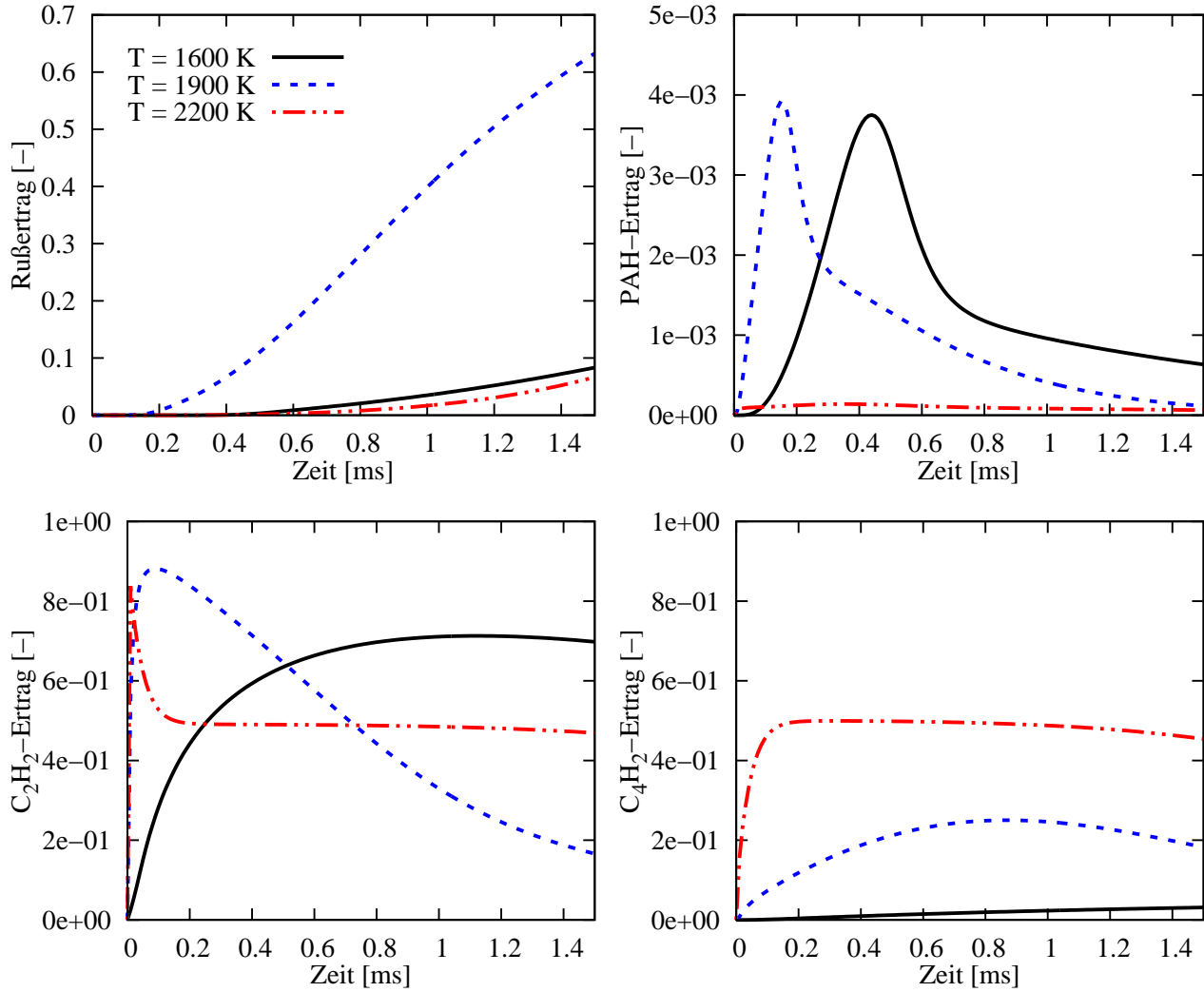


Abbildung 5.2.3: Zeitliche Verläufe des Rußertrags, des PAH-Ertrags, des Acetylen- und des Diacetylen- (C_4H_2) Ertrags in einem adiabatisch isochoren Reaktor bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen und einer Kohlenstoffatomkonzentration von $7,4\text{ mol/m}^3$.

und somit auch keine Bildung von Kohlenstoffnanopartikeln über den PAH-Pfad statt (siehe Abb. 5.2.3). Auffallend sind die hohen Diacetylenkonzentrationen (C_4H_2) bei $T = 2200\text{ K}$ (siehe Abb. 5.2.3). Diacetylen ist das kleinste Molekül der Polyine (C_{2n}H_2 , $n = 2, 3, 4 \dots$) und im Gegensatz zu allen anderen Kohlenwasserstoffen erhöht sich die Stabilität von Acetylen und Polyinen mit steigender Temperatur [77]. Die hohen C_4H_2 -Konzentrationen bei $T = 2200\text{ K}$ deuten daher an, dass bei diesen Temperaturen Nanopartikel über den, in den Arbeiten von Bonne, Homann und Wagner [25, 124] beschriebenen Polyin-Pfad, gebildet werden könnten. Dieser Pfad wird in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt.

5.3 Vorhersage von Rußgrößenverteilungen

Manzello et al. [173] untersuchten PAH-Wachstum und Rußbildung durch Messungen von Rußgrößenverteilungen (PSDs, *particle size distributions*) bei atmosphärischem Druck in einem Rohrreaktor (PFR, *plug-flow reactor*). Der PFR wird mit dem Abgas eines torusförmigen Rührkesselreaktors (WSR, *well-stirred reactor*) betrieben, welchem wiederum ein entsprechend konditioniertes $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemisch zugeführt wurde. Diese Konfiguration zeichnet sich dadurch aus, dass die chemischen Vorgänge bei isothermen Bedingungen und definierten Verweilzeiten im Detail analysiert werden können. Reaktoren werden daher auch häufig für Reaktionsflussanalysen verwendet [202]. Im Vergleich zu Stoßrohrexperimenten lassen sich längere Verweilzeiten aber keine derart hohen Temperaturen erzielen. Die Messproben wurden am untersten Anschluss des PFR durch eine Messsonde entnommen und mit einem nano-DMA (*differential mobility analyzer*) ausgewertet. Die gemessenen PSDs umfassen Partikeldurchmesser im Bereich von 3 nm bis 60 nm und sind durch 30 Massenklassen diskretisiert. Zusätzlich sind Gaschromatographiemessungen ausgewählter Komponenten und TEM-Bilder (Transmissionselektronenmikroskop) verfügbar. Experimentelle Rußvolumenbrüche f_v , Teilchendichten N_s und mittlere Teilchendurchmesser d_s wurden durch Integration der gemessenen PSDs [173] und durch die Gleichungen (4.40) sowie (4.43) bestimmt. Für den Vergleich von Simulationsergebnissen und Messwerten wurde angenommen, dass der gemessene Teilchendurchmesser d_s dem zweifachen Gyrationradius ($d_s = 2R_{\text{gyr}}$) und die gemessene Teilchendichte N_s der Aggregatdichte N_A gemäß Gl. (4.39) entspricht.

Bei der Versuchsdurchführung wurde der Luftmassenstrom konstant gehalten während der Äthylenmassenstrom variiert wurde, um die Äquivalenzverhältnisse $\phi = 1,8, 1,9, 2,0, 2,1$ und $2,2$ einzustellen. Die Messunsicherheit bezüglich des Äquivalenzverhältnisses ist $\pm 3 \%$. Die Temperatur im PFR beträgt bei allen Betriebspunkten etwa 1400 K. Im WSR wurde die Temperatur nur bei $\phi = 2,0$ gemessen ($T = 1723 \text{ K}$ mit einer Messunsicherheit von $\pm 10 \%$). Basierend auf diesem Wert schätzten Bhatt und Lindstedt [15] die Temperaturen bei den anderen Äquivalenzverhältnissen durch Simulationen von laminaren Flammen ab. Dies führte zu den in Tabelle 5.4 angegebenen Temperaturen. Warum Bhatt und Lindstedt [15] für $\phi = 2,1$ eine höhere Temperatur als für $\phi = 2,0$ gewählt haben, wurde nicht erläutert. Blacha et al. [20] optimierten ihre Simulationsergebnisse durch Variation der WSR-Temperaturen innerhalb der Messunsicherheit ($\pm 10 \%$) und kamen dadurch auf die ebenfalls in Tabelle 5.4 angegebenen Werte. Diese Temperaturen liegen zwar innerhalb der Messunsicherheit, weisen aber nicht den zu erwartenden Temperaturabfall mit steigendem Brennstoffüberschuss auf. In der vorliegenden Arbeit wurden die von Bhatt und Lindstedt [15] vorgeschlagenen Temperaturen ebenfalls im Bereich der Messunsicherheit variiert, um eine bessere Übereinstimmung

Tabelle 5.4: Anfangsbedingungen des, bei atmosphärischen Druck betriebenen, isothermen WSR/PFR-Systems [173].

	$\phi = 1,8$	$\phi = 1,9$	$\phi = 2,0$	$\phi = 2,1$	$\phi = 2,2$
T_{WSR} [K] (Bhatt und Lindstedt [15])	1803	1763	1723	1823	k. A.
T_{WSR} [K] (Blacha et al. [20])	1803	1834	1810	1823	k. A.
T_{WSR} [K] (diese Arbeit)	1713	1675	1637	1599	1561
T_{PFR} [K]	1400	1400	1400	1400	1400
$Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$	0,109	0,114	0,120	0,125	0,130
Y_{O_2}	0,208	0,206	0,205	0,204	0,203
Y_{N_2}	0,683	0,680	0,675	0,671	0,667

zu den Messwerten zu erzielen. Diese Randbedingungen sind allerdings in sich konsistent, da die WSR-Temperatur mit zunehmendem Brennstoffüberschuss sinkt. Im Einzelnen ergeben sich Temperaturen von 1713 K, 1675 K, 1637 K, 1599 K und 1561 K für die $\phi = 1,8$, 1,9, 2,0, 2,1 und 2,2 Betriebszustände. Der WSR und der PFR werden als isobar-isotherme Reaktoren modelliert. Die Verweilzeiten belaufen sich auf 11 ms im WSR und auf 18 ms im PFR. Die oben erwähnten Unsicherheiten in den Anfangsbedingungen haben, wie von Blacha [19] gezeigt wurde, einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Simulationsergebnisse.

Abbildung 5.3.1 zeigt gemessene und berechnete Molenbrüche wichtiger Rußvorläuferkomponenten in Abhängigkeit von ϕ . Mit dem Standardmodell berechnete Acetylen- und Benzolmolenbrüche sind in guter Übereinstimmung zu den Messwerten und die Sensitivität bezüglich ϕ wird korrekt wiedergegeben. Berechnete PAH₁-Molenbrüche werden mit Naphthalinmesswerten verglichen. Unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten, die mit dem Vergleich von PAH-Klassen und individuellen PAH-Molekülen assoziiert sind (siehe auch Abb. 5.1.2), kann ebenfalls eine gute Übereinstimmung unterstellt werden. Ähnlich zur Studie von Bhatt und Lindstedt [15] ist der berechnete Naphthalinmolenbruch bei $\phi = 2,2$ kleiner als der Messwert. Bhatt und Lindstedt [15] begründeten diesen Unterschied mit dem Einfluss der Rußnukleation. Das Modell von Blacha et al. [20] sagt, analog zu dem Verhalten bei der in Abschnitt 5.1 diskutierten laminaren Vormischflamme, zu kleine Rußvorläuferkonzentrationen vorher (siehe Abb. 5.1.2).

Gemessene [173] und berechnete PSD-Funktionen sowie daraus abgeleitete Größen sind in den Abbildungen 5.3.2 und 5.3.3 dargestellt. In den Messungen konnten bei $\phi = 1,8$ keine Flammen-generierten Partikel nachgewiesen werden. Die Rußgrenze liegt daher im Bereich $1,8 < \phi < 1,9$. Das lokale Minimum in der gemessenen PSD Funktion bei $\phi = 2,0$ und einem Teilchendurchmesser von etwa 4 nm deutet auf eine bimodale Rußgrößenverteilung hin. Der Bereich links dieses lokalen Minimums wird häufig als Nukleationsmode bezeichnet. Singh et al. [245] erklärten bimodale Rußgrößenverteilungen durch konkurrierende Rußbildungs-

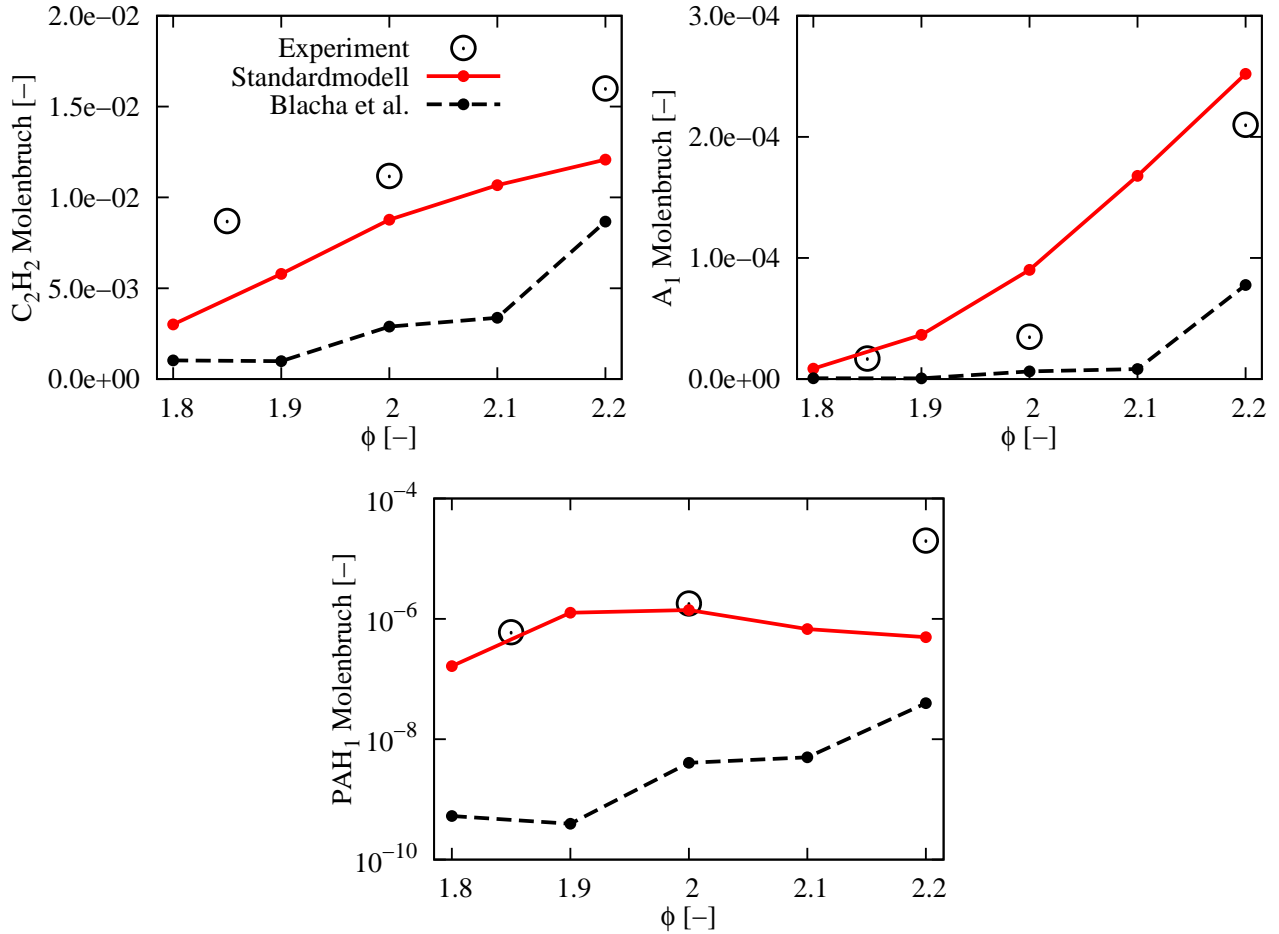


Abbildung 5.3.1: Berechnete und gemessene Molenbrüche in einem PFR bei unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen. Die offenen Symbole sind Messwerte von Manzello et al. [173].

und Koagulationsprozesse. Mögliche Gründe warum bei den anderen Äquivalenzverhältnissen keine Bimodalität festgestellt wurde sind zum einen das Detektionslimit des Messverfahrens (nur Teilchen mit $d_s \geq 3$ nm werden erfasst) und zum anderen, wie von Manzello et al. [173] behauptet, die unterschiedlichen Mischungseigenschaften von WSR/PFR-Systemen und laminaren Vormischflammen. Bei letzteren sind Rußgrößenverteilungen laut Abid et al. [3] im Allgemeinen bimodal.

Während das Modell von Blacha et al. [20], wie in Abb. 5.3.2, dargestellt bei allen Äquivalenzverhältnissen zu bimodalen Verteilungen führt, erzielten Bhatt und Lindstedt [15] unimodale PSDs. In deren Studie wurde ein Sektionalansatz für Ruß und ein umfangreicher Gasphasenmechanismus mit 285 Komponenten und 1520 Reaktionen verwendet. Rußnukleation wurde durch Pyrendimerization modelliert. Im Gegensatz dazu weist das Standardmodell eine Transition von einer unimodalen Verteilung im Bereich der Rußgrenze zu einer bimodalen Verteilung bei stark rußenden Bedingungen auf. Insgesamt betrachtet weisen das

Standardmodell und das aufwändigere Modell von Bhatt und Lindstedt [15] Ergebnisse von vergleichbarer Qualität auf.

Das Vorgängermodell von Blacha et al. [20] stimmt bei $\phi = 2,0$ und $\phi = 2,1$ gut mit den gemessenen PSD-Funktionen überein. Bei $\phi = 1,8$ sind die berechneten Teilchendichten hingegen etwa vier Größenordnungen höher als im Experiment. Somit ist dieses Modell nicht in der Lage, Rußgrößenverteilungen im Bereich der Rußgrenze vorherzusagen. Durch die erweiterte PAH-Chemie des Standardmodells wird hingegen eine genaue Vorhersage der PSD, insbesondere im Bereich der Rußgrenze, ermöglicht [67]. Ferner wird mit zunehmendem Brennstoffüberschuss in Übereinstimmung zu den Messungen eine Verschiebung der PSD-Funktion zu größeren Durchmessern und Teilchendichten vorhergesagt. Analoge Schlüsse lassen sich aus Abb. 5.3.3 ziehen. Das Standardmodell führt zu einer exzellenten Übereinstimmung mit gemessenen Teilchendurchmessern, Teilchendichten und Rußvolumenbrüchen und ist somit in der Lage, die Rußmorphologie unter diesen anspruchsvollen Verbrennungsbedingungen, wo N_s und f_v um mehrere Größenordnungen steigen wenn ϕ von 1,8 auf 2,1 erhöht wird, korrekt zu beschreiben. Mit dem Modell von Blacha et al. [20] war es hingegen nicht möglich, diese Sensitivitäten abzubilden. Als Grund hierfür wurde in einer vorherigen Arbeit [67] die zu stark vereinfachte und irreversible PAH-Chemie identifiziert. Ein Indiz dafür ist die im Vergleich zum Experiment zu hohe Teilchendichte. Dies deutet, wie bereits in Abschnitt 5.1 anhand von laminaren Vormischflammen diskutiert wurde, darauf hin, dass die irreversible PAH-Chemie zu einer zu starken Rußnukleation führt. Eine Bestätigung hierfür liefert die Quelltermanalyse in Tabelle 5.5. Beim Modell von Blacha et al. [20] beträgt der Anteil von Rußnukleation am gesamten Rußquellterm mehr als 10 %, während sich beim Standardmodell bei rußenden Bedingungen ($\phi \geq 1,9$) Werte im Bereich von 0,5 bis 2,5 % ergeben. Ein Vergleich mit Literaturwerten [11, 65, 142, 284], zeigt, dass ein Anteil von 10 % deutlich zu hoch ist, während die Werte des Standardmodells realistisch sind. Dennoch kann irreversible PAH-Chemie, wie in den Arbeiten von Blacha et al. [20] und Di Domenico et al. [54] gezeigt wurde, zu genauen Vorhersagen des Rußvolumenbruchs bei stark rußenden Bedingungen (im vorliegenden Fall $\phi > 2$) führen. Allerdings wird aufgrund der zu starken Nukleation die Rußmorphologie nicht korrekt abgebildet, denn im Vergleich zum Experiment liegen zu viele Partikel mit zu kleinen Durchmessern vor.

Ein wichtiger Einflussparameter auf die Rußgrößenverteilung ist die Effizienz der PAH-Kondensation auf der Rußoberfläche (γ_{cond}). Tabelle 5.6 zeigt, dass eine Erhöhung von γ_{cond} zu einem kleineren Verhältnis von Rußnukleation zu PAH-Kondensation ($\omega_{\text{nuc}}/\omega_{\text{cond}}$) führt, da ein höherer Anteil an PAH-Molekülen über den Kondensationspfad an Rußpartikel gebunden wird. Ein niedrigerer Nukleationsquellterm bewirkt, wie in Abbildung 5.3.4(a) gezeigt, eine

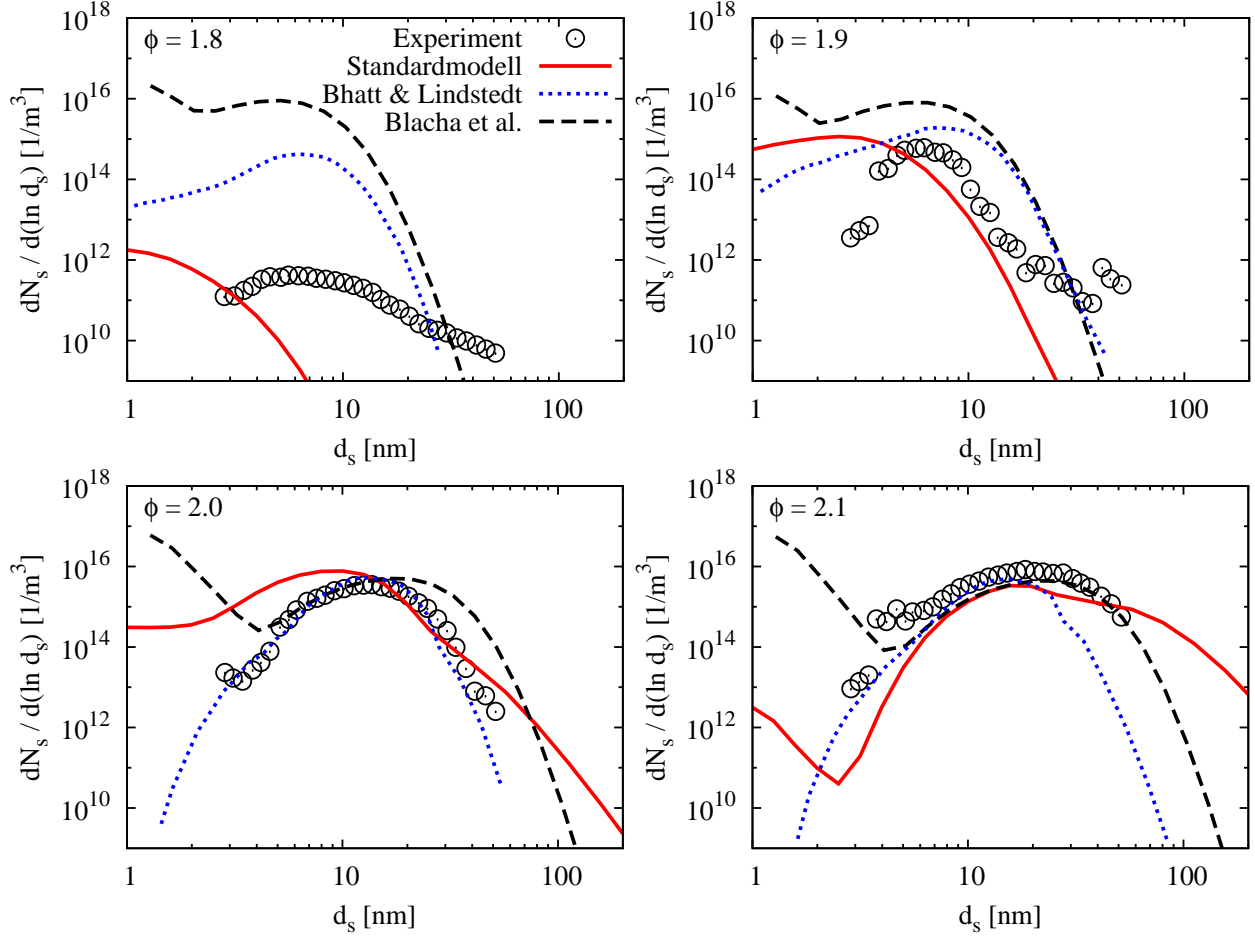


Abbildung 5.3.2: Gemessene und berechnete Rußgrößenverteilungen in einem Rohrreaktor bei unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen. Die Punkte entsprechen Messwerten von Manzello et al. [173].

signifikante Verringerung der Teilchendichte bei kleinen Durchmessern, während konsistent zu den Arbeiten von Saggese et al. [237] und Veshkini et al. [271] durch das höhere γ_{cond} eine Verschiebung der PSD zu größeren Durchmessern erfolgt. Ähnlich zu der Arbeit von Eaves et al. [63] führt eine Erhöhung von γ_{cond} zu größeren mittleren Teilchendurchmessern während die Teilchendichte etwas kleiner wird (siehe rechte Spalte von Abb. 5.3.3). Mit anderen Worten: Es liegen weniger Teilchen vor, diese haben aber einen größeren Durchmesser. Während $\gamma_{\text{cond}} = 1,0$ zu zu niedrigen Teilchendichten in der Nukleationsmode führt (Abb. 5.3.4(a)) und $\gamma_{\text{cond}} = 0,1$ tendenziell zu kleine mittlere Teilchendurchmesser vorhersagt (Abb. 5.3.3), wird mit $\gamma_{\text{cond}} = 0,3$, wie in [67] auch gezeigt, bei allen Äquivalenzverhältnissen eine gute Übereinstimmung zu Messwerten erzielt.

Der Einfluss von Aggregation auf Rußgrößenverteilungen lässt sich durch Variation von χ_{agg} untersuchen. Im Standardmodell ist $\chi_{\text{agg}} = 1,5$ und bei $\chi_{\text{agg}} = 1,0$ findet keine Aggregatbildung statt. Wie in Abb. 5.3.4(a) anhand von $\phi = 2,1$ gezeigt, führt das Standardmodell

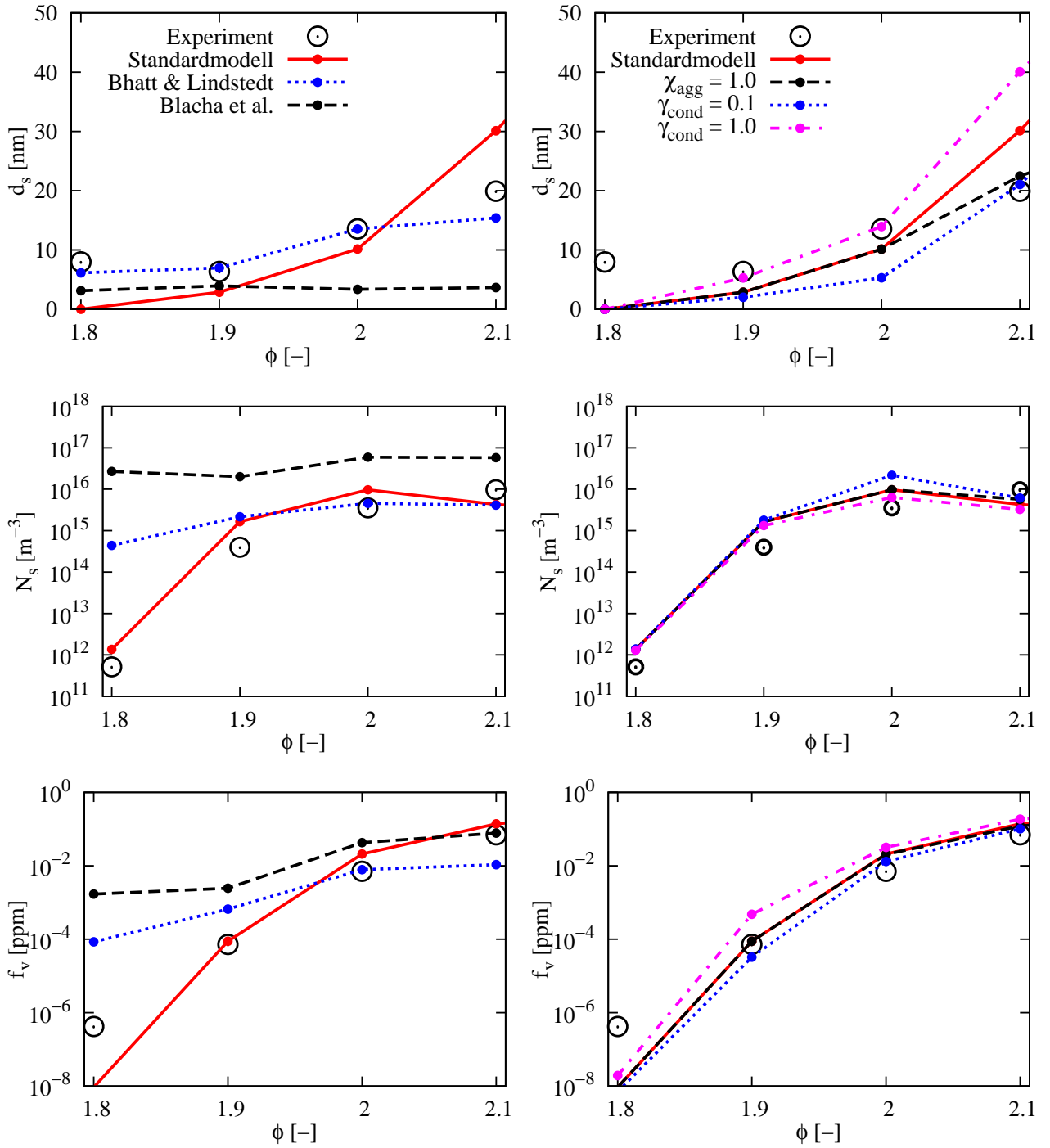


Abbildung 5.3.3: Gemessene und berechnete Rußeigenschaften in einem Rohrreaktor bei unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen. Die offenen Symbole basieren auf Messwerten von Manzello et al. [173]. Linke Spalte: Vergleich zu Modellen aus der Literatur [15, 20]. Rechte Spalte: Modellvariationen. Die Bhatt und Lindstedt [15] Ergebnisse wurden durch Integration der in [15] veröffentlichten Größenverteilungen ermittelt.

Tabelle 5.5: Zeit-integrierte Rußquellterme in einem WSR/PFR-System. ω_s ist die Summe aus Rußnukleation, C_2H_2 -Anlagerung und PAH-Kondensation in kg/m^3 . ω_{nuc}/ω_s ist der prozentuale Anteil der Nukleation am gesamten Rußquellterm und $\omega_{nuc}/\omega_{cond}$ ist das Verhältnis von Nukleation zu PAH-Kondensation.

ϕ	Blacha et al. [20]			Standardmodell		
	ω_s	ω_{nuc}/ω_s	$\omega_{nuc}/\omega_{cond}$	ω_s	ω_{nuc}/ω_s	$\omega_{nuc}/\omega_{cond}$
1,8	3,2E-06	20,0	16,8	1,6E-11	17,2	0,57
1,9	4,5E-06	13,0	19,5	1,6E-07	2,4	0,034
2,0	6,8E-05	13,4	5,8	3,7E-05	0,7	0,012
2,1	1,2E-04	11,7	5,2	2,3E-04	0,5	0,009

im Vergleich zu einer Rechnung ohne Aggregatbildung ($\chi_{agg} = 1,0$) für $d_s > d_{crit}$ zu einer Verschiebung der PSD zu größeren Durchmessern und zu einer signifikanten Verringerung der Teilchendichte links des lokalen Minimums. Dies kann, wie in der rechten Spalte von Abb. 5.3.3 dargestellt, deutliche Einflüsse auf den mittleren Teilchendurchmesser haben. Bei diesem Testfall kann durch Vernachlässigung von Aggregatbildung sogar eine bessere Übereinstimmung zu den Messwerten erzielt werden, was darauf zurückzuführen ist, dass im Experiment [173] nur kleine Aggregate vorlagen. Bei stark rußenden Flammen (siehe Abschnitt 5.4) ist eine Modellierung der Aggregatbildung hingegen von entscheidender Bedeutung.

Um den Einfluss von Aggregation auf die Rußgrößenverteilung detaillierter zu analysieren, werden im Folgenden drei Modellvariationen diskutiert. Beim d_s^* -Modell (gepunktete Kurve in Abb. 5.3.4(b)) wurde $\chi_{agg} = 1,0$ verwendet, die berechnete PSD aber über den Teilchendurchmessern des Standardmodells aufgetragen. Da die Rußklassen des Standardmodells aufgrund der gestreckten Aggregate größere Stoßdurchmesser als die sphärischen Rußteilchen bei $\chi_{agg} = 1,0$ haben (vgl. Abb. 4.4.2(d)), wird die PSD allein durch diese geänderte Auftragung (und damit nicht durch geänderte Stößeigenschaften oder eine größere Oberfläche) zu größeren Durchmessern verschoben, so dass das d_s^* -Modell bei großen Durchmessern eine ähnliche PSD-Funktion wie das Standardmodell aufweist.

Aggregation führt zu einer Vergrößerung der Stoßquerschnitte und dadurch meist zu einer Erhöhung der Stoßfrequenz (siehe Abb. 4.4.4). Um den Einfluss der dadurch geänderten Stößeigenschaften isoliert zu analysieren, wurde beim β -V₁ Modell (Strichpunktlinie in Abb. 5.3.4(b)) das Standardmodell derart modifiziert, dass die Stoßfrequenz $\beta_{i,j}$ von Stößen zwischen Rußklassen mit den (kleineren) Stoßdurchmessern des $\chi_{agg} = 1,0$ Modells berechnet wurden. Wie der Vergleich zwischen Standardmodell und β -V₁ Modell in Abb. 5.3.4(b) zeigt, führt die Erhöhung der Stoßfrequenz zu einer niedrigeren Teilchendichte bei kleinen Durchmessern. Das resultiert aus dem schnelleren Wachstum kleiner Rußpartikel. Außerdem führen erhöhte Stoßfrequenzen zu einer Verschiebung der PSD zu größeren Durchmessern.

Tabelle 5.6: Zeit-integrierte Rußquellterme in einem WSR/PFR-System bei $\phi = 2,1$. ω_s ist die Summe aus Rußbildung, C_2H_2 -Anlagerung und PAH-Kondensation in kg/m^3 . ω_{nuc}/ω_s , ω_{sgwth}/ω_s und ω_{cond}/ω_s sind prozentuale Anteil von Nukleation, C_2H_2 -Anlagerung und PAH-Kondensation an ω_s .

	ω_s	ω_{nuc}/ω_s	ω_{sgwth}/ω_s	ω_{cond}/ω_s
Standardmodell ($\gamma_{cond} = 0,3$)	2,33E-4	0,50	46,5	53,0
$\gamma_{cond} = 0,1$	1,73E-4	2,20	48,8	49,0
$\gamma_{cond} = 1,0$	3,10E-4	0,10	46,0	53,9

Um den Einfluss von Aggregation auf C_2H_2 -Anlagerung und PAH-Kondensation und deren Auswirkungen auf die PSD isoliert zu analysieren, ist in Abb. 5.3.4(b) eine weitere Modellmodifikation dargestellt. Beim β -V₂ Modell werden im Unterschied zum Standardmodell die Stoßfrequenzen von Rußkollisionen und PAH-Kondensation mit den (kleineren) Stoßdurchmessern gemäß $\chi_{agg} = 1,0$ berechnet. Im Vergleich zum Standardmodell führt das β -V₂ Modells aufgrund niedrigerer Stoßfrequenzen zu einer etwas geringeren Teilchendichte bei großen Durchmessern. Ausgeprägtere Einflüsse treten in der Nukleationsmode auf. Dort werden mit dem β -V₂ Modell nahezu identische Ergebnisse wie bei vollständiger Vernachlässigung von Aggregation ($\chi_{agg} = 1,0$) erzielt, was darauf hindeutet dass Oberflächenwachstum in diesem Fall keinen ausgeprägten Einfluss auf die PSD hat. Da sich die β -V₁ und β -V₂ Modelle nur durch die Stoßfrequenzen der PAH-Kondensation unterscheiden, lässt sich der Einfluss der geänderten PAH-Kondensation auf die PSD durch Vergleich dieser zwei Modelle quantifizieren. Die unterschiedlichen Teilchendichten in der Nukleationsmode sind zunächst kontraintuitiv, da Kollisionen zwischen PAHs und Rußklassen im Bereich $d_s < d_{crit}$ nicht unmittelbar von Aggregatbildung betroffen sind. Allerdings führt die langsamere PAH-Kondensation für $d_s \geq d_{crit}$ im Fall des β -V₂ Modells zu einer Begünstigung der konkurrierenden Rußnukleation, was wiederum zu höheren Teilchendichten in der Nukleationsmode führt. Somit hat Aggregation einen mittelbaren Einfluss auf Rußteilchen mit $d_s < d_{crit}$.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass durch die in dieser Arbeit durchgeführten Modellentwicklungen entscheidende Verbesserungen erzielt wurden. Diese sind bei den bisher untersuchten Testfällen hauptsächlich auf die verbesserte Modellierung der Rußnukleation durch Einführen einer reversiblen PAH-Chemie zurückzuführen [67]. In den folgenden Abschnitten wird sich der Fokus auf die Modellierung der Rußoxidation verlagern. Ferner wird die hohe Relevanz eines Aggregationsmodells für korrekte Vorhersagen der Rußmorphologie in stark rußenden Flammen deutlich gemacht werden.

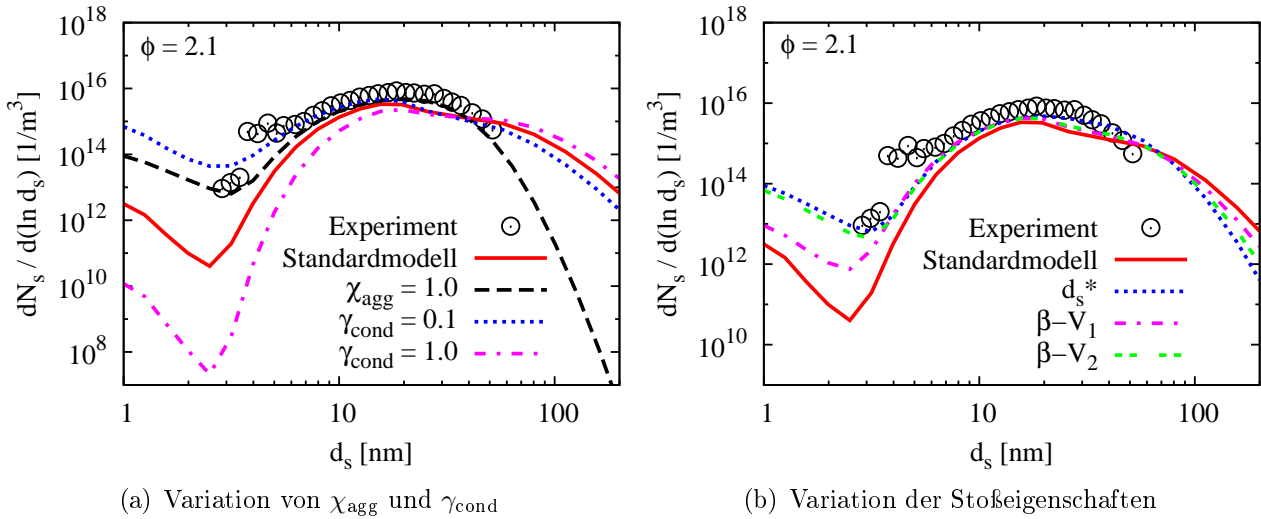


Abbildung 5.3.4: Gemessene und berechnete Rußgrößenverteilungen in einem Rohrreaktor bei $\phi = 2,1$. Die Punkte sind Messwerte von Manzello et al. [173]. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der Hochachsen.

5.4 Laminare Diffusionsflammen

Während bei den bisher untersuchten Testfällen der Schwerpunkt auf der Analyse und Validierung von Rußbildungs- und Rußwachstumsmechanismen lag, hat bei laminaren Diffusionsflammen die Rußoxidation einen dominanten Einfluss auf die Rußverteilung. Außerdem kann Wärmestrahlung aufgrund der hohen Rußkonzentrationen insbesondere in den Flammenflügeln lokale Temperaturänderungen von mehreren 100 K bewirken. Ein häufig verwendeter Testfall zur Validierung von Rußoxidationsmodellen sind die von Santoro et al. [241] definierten atmosphärischen Ethylenflammen. Diese wurden auf einer Brennstoffdüse mit einem inneren Durchmesser von 11,1 mm stabilisiert und sind von einer Mantelströmung mit einem Durchmesser von 101,6 mm umgeben. Ein 405 mm langen Messingzylinder dient zur Abschirmung der Flammen von der Umgebung. Die Flammen wurden unter der Annahme von Rotationssymmetrie auf zwei-dimensionalen, strukturierten Gittern mit etwa 50000 Zellen modelliert. Das Rechengitter und weitere numerische Parameter wurden von vorherigen Arbeiten übernommen [19, 20]. Die Einströmbedingungen sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Dabei wurden von Flamme 1 bis Flamme 4 die Massenströme von Brennstoff und Mantelströmung erhöht. Wie in Abbildung 5.4.1 dargestellt, bewirkt das eine Transition von einer nicht rauchenden Flamme mit vergleichbar geringen Rußkonzentrationen (Flamme 1) zu einer rauchenden Flamme (Flamme 4). Bei einer nicht rauchenden Flamme wird der Ruß innerhalb der Flamme komplett oxidiert, während der Ruß bei einer rauchenden Flamme nur teilweise oxidiert wird und daher nach der Flamme noch nennenswerte Rußkonzentrationen vorliegen, die zu einem Rauchen der Flamme führen. Wie es für laminare C_2H_4 -Diffusionsflammen cha-

rakteristisch ist, liegen in den Flammenflügeln hohe Rußkonzentrationen vor, während auf der Achse praktisch kein Ruß auftritt.

Die Santoroflammen wurden vom International Sooting Flame (ISF) Workshops [217] (ISF-3 Co-flow 1) empfohlen und wurden in zahlreichen experimentellen [132, 146, 158, 180, 218, 241, 242] und numerischen [20, 150, 168] Studien untersucht (Diese Literaturliste und die folgende Diskussion erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit). Der Rußvolumenbruch wurde von Santoro et al. [241] experimentell durch Lichtstreuungs- und Extinktionsmessungen bestimmt. In einer späteren Arbeit [242] wurde das Temperaturfeld mit Thermoelementen vermessen. Molenbrüche von C_2H_2 und OH wurden von Kennedy et al. [146] in Flamme 2 mit MS/GC- und LIF-Messungen bestimmt. Megaridis and Dobbins [180] ermittelten Primärteilchendurchmesser und Teilchendichten durch statistische Auswertung von Rußaggregaten mit einem Elektronenmikroskop. Die Rußmorphologie in Flamme 2 wurde in späteren experimentellen Arbeiten von Puri et al. [218], Köylü et al. [158], und Iyer et al. [132] weiter quantifiziert.

Neben den Santoro Flammen gibt es in der Literatur nur wenig experimentelle Studien zu rauchenden C_2H_4 -Diffusionsflammen. Ein Beispiel ist die Arbeit von Lee und Na [164]. Dort wird der Einfluss des Drucks auf den Rauchpunkt von Diffusionsflammen mit 2-Farben Pyrometrie untersucht. Dabei stellte sich unter anderem heraus, dass bei Temperaturen unter 1400 K keine Rußoxidation mehr stattfand. Allerdings sind die Randbedingungen in dieser Arbeit unvollständig. So fehlen beispielsweise Angaben über die Geschwindigkeit der Mantelströmung. Eine Übersicht über weitere verfügbare Messungen von Diffusionsflammen unter erhöhtem Druck findet sich in [139]. Zu nennen sind an dieser Stelle auch die (nicht rauchenden) Ethylenflammen von Steinmetz et al. [259] und Kailasanathan et al. [137, 138], für die sehr umfangreiche Validierungsdaten vorliegen. Wie Eaves et al. [64, 65] zeigten, können aufliegende Diffusionsflammen bei erhöhtem Druck zu einem sehr hohen Wärmeeintrag in die Brennstoffdüse führen, welcher wiederum eine nicht vernachlässigbare Vorwärmung des Brennstoffs bewirkt. Da diese Vorwärmung letztendlich auch einen Einfluss auf die Rußverteilung haben kann, empfehlen Eaves et al. [64] die konjugierte Wärmeübertragung zwischen Düse und Fluid zu berücksichtigen. Aufgrund der hohen zusätzlichen Komplexität solcher Multiphysik-Simulationen, beschränkt sich dieser Abschnitt auf die atmosphärischen C_2H_4 -Flammen von Santoro et al. [241, 242].

Abbildung 5.4.2 zeigt gemessene [241, 242] und mit dem Standardmodell berechnete integrierte Rußvolumenbrüche für alle C_2H_4 -Flammen von Santoro et al. [241, 242]. Der inte-

Tabelle 5.7: Randbedingungen der laminaren Diffusionsflammen von Santoro et al. [241]. Die Nummerierung der Flammen erfolgt gemäß [242] und unterscheidet sich von [241].

Fall	Brennstoff	Brennstoffstrom [cm ³ /s]	u_{jet} [cm/s]	$u_{\text{co-flow}}$ [cm/s]	Regime
Flamme 1	C ₂ H ₄	2,30	2,38	8,9	nicht rauchend
Flamme 2	C ₂ H ₄	3,85	3,98	8,9	nicht rauchend
Flamme 3	C ₂ H ₄	4,60	4,75	8,9	transitionell
Flamme 4	C ₂ H ₄	4,90	5,05	13,3	rauchend
Flamme 7	C ₂ H ₄ /N ₂	3,85/8,82	13,1	11,0	nicht rauchend

grierte Rußvolumenbruch ist analog zur Arbeit von Santoro et al. [241] gemäß

$$\Phi_v(h) = 2 \pi \int f_v(h,r) r \, dr \quad (5.2)$$

definiert. Zunächst lässt sich für alle Flammen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment feststellen. Es zeigt sich ferner, dass das Rußmodell die Transition von nicht rauchender zu rauchender Flamme korrekt vorhersagt. Bei Flamme 7 wurde der Brennstoff im Vergleich zu Flamme 2 mit Stickstoff verdünnt. Dies bewirkt, wie vom Modell korrekt abgebildet, eine Verringerung von Φ_v . Da für die Flammen 2 und 4 sehr umfangreiche Validierungsdaten vorliegen [132, 146, 158, 180, 218, 241, 242], werden diese Flammen im Folgenden detaillierter untersucht.

Um die Konsistenz des Rußmodells zu gewährleisten, ist es erforderlich, dass neben der Rußmorphologie auch Temperaturen, Rußvorläuferkomponenten und Rußoxidatoren genau vorhergesagt werden. Um diesem Umstand gerecht zu werden, zeigen die Abbildungen 5.4.3 und 5.4.4 gemessene [146, 242] und berechnete Radialprofile der Temperatur sowie der OH- und C₂H₂-Molenbrüche für Flamme 2. Dabei wird das Standardmodell mit dem Modell von Blacha et al. [20] sowie mit dem detaillierteren Modell von Khosousi und Dworkin [150] verglichen. Das Standardmodell und das Modell von Khosousi und Dworkin [150] zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu den gemessenen Temperaturen. Nennenswerte Unterschiede zwischen Simulation und Experiment liegen nur bei $x = 5$ mm nahe der Symmetrieachse vor. Das Modell von Blacha et al. [20] hingegen sagt an den weiter stromab gelegenen Positionen, insbesondere in der Flammenmitte, eine zu hohe Temperatur voraus. Dies ist bei $x = 70$ mm besonders ausgeprägt. Dort beträgt der Unterschied zum Experiment bis zu 500 K. Diese deutlichen Unterschiede zwischen dem Standardmodell und dem Modell von Blacha et al. [20] sind hauptsächlich auf das gemäß Abschnitt 2.3 überarbeitete Wärmestrahlungsmodell zurückzuführen. Der Vergleich von berechneten und gemessenen [146] OH-

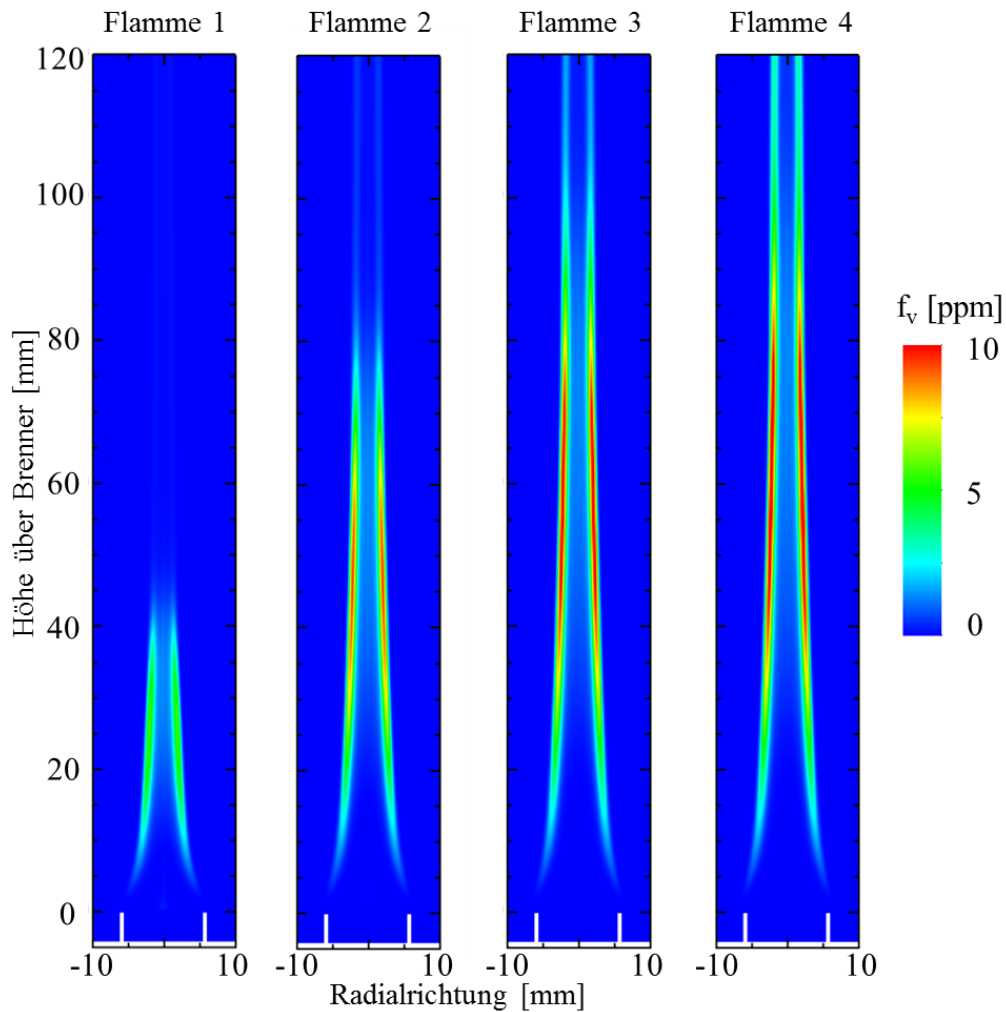


Abbildung 5.4.1: Mit dem Standardmodell berechnete Rußvolumenbrüche der Santorofflammen 1 bis 4 [242].

und C_2H_2 -Molenbrüche in Abbildung 5.4.4 zeigt ein ähnliches Bild. Das Standardmodell sowie das Modell von Khosousi und Dworkin [150] zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu den Messwerten, während das Modell von Blacha et al. [20] bei $x = 70$ mm aufgrund der zu hohen Temperaturen (vgl. Abb. 5.4.3) um Faktor 3 zu hohe OH-Massenbrüche vorhersagt. Insgesamt werden mit dem Standardmodell vergleichbar gute Ergebnisse wie mit dem detaillierteren Modell von Khosousi und Dworkin [150] erzielt.

Die obere Zeile in Abbildung 5.4.5 zeigt berechnete und gemessene [241] Axialprofile des Rußvolumenbruchs entlang der Linie des maximalen Rußvolumenbruchs. Links sind Ergebnisse der nicht rauchenden Flamme 2 und rechts Ergebnisse der rauchenden Flamme 4 dargestellt. Das Standardmodell und das Modell von Khosousi und Dworkin [150] zeigen in beiden Flammen eine sehr gute Übereinstimmung zu den Messwerten und bilden die Tran-

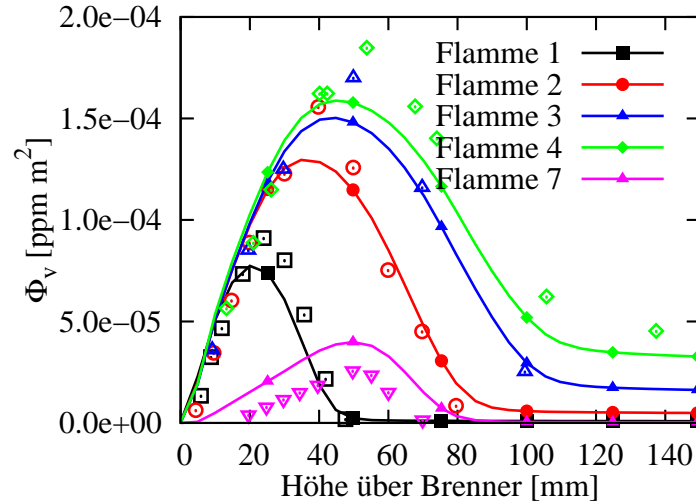


Abbildung 5.4.2: Axialprofile von berechneten (Linien mit geschlossenen Symbolen) und gemessenen (offene Symbole) integrierten Rußvolumenbrüchen Φ_v in den C_2H_4 -Flammen von Santoro et al. [241, 242]. Die Simulationen wurden mit dem Standardmodell durchgeführt.

sition von nicht rauchender zu rauchender Flamme korrekt ab.³ Das Modell von Blacha et al. [20] führt hingegen in beiden Flammen zu einem zu frühen Rußwachstum und zu einer vollständigen Rußoxidation. Um die Transition von nicht rauchend zu rauchend korrekt vorhersagen zu können, waren im Vergleich zum Vorgängermodell von Blacha et al. [20] mehrere Weiterentwicklungen erforderlich. Um eine bessere Übereinstimmung zu gemessenen Temperaturen zu erzielen, wurde zunächst ein überarbeitetes Wärmestrahlungsmodell verwendet (siehe Abbildung 5.4.3). Ferner war es, wie aus der Variation von $\gamma_{\text{OH-ox}}$ in der mittleren Zeile von Abbildung 5.4.5 und den Arbeiten [149, 150, 168, 258] hervorgeht, nicht möglich den Übergang von nicht rauchend zu rauchend mit einem konstanten $\gamma_{\text{OH-ox}}$ (Effizienz der Rußoxidation durch OH) vorherzusagen. Mit dem von Neoh et al. [199] vorgeschlagenen Wert $\gamma_{\text{OH-ox}} = 0,13$ wird der Ruß in beiden Flammen vollständig oxidiert, während kleinere Werte (hier $\gamma_{\text{OH-ox}} = 0,065$ und $\gamma_{\text{OH-ox}} = 0,0325$) dazu führen, dass beide Flammen rauchen. Die korrekte Vorhersage beider Flammen war, ähnlich zur Arbeit von Liu et al. [168], erst durch Berücksichtigung einer Temperaturabhängigkeit $\gamma_{\text{OH-ox}}(T)$ gemäß Gleichung (4.66) möglich.

Des Weiteren ist insbesondere in stark rauchenden Flammen eine genaue Vorhersage der Rußmorphologie und damit der Rußoberfläche von entscheidender Bedeutung. Dazu zeigt die untere Zeile von Abbildung 5.4.5 den Einfluss des Aggregationsfaktors χ_{agg} auf den Rußvolumenbruch f_v . Mit dem Standardwert $\chi_{\text{agg}} = 1,5$, wird, wie bereits oben diskutiert wurde,

³Beim Standardmodell steigt f_v in Flamme 4 bei $x > 120$ mm sogar wieder etwas an, obwohl dort wegen der niedrigen Temperaturen keine Rußchemie stattfinden kann und der Rußmassenbruch daher konstant ist. Allerdings steigt die Dichte durch Abkühlung des verbrannten Gemischs, wodurch f_v bei konstanter Rußmasse gemäß Gleichung (4.44) ansteigt.

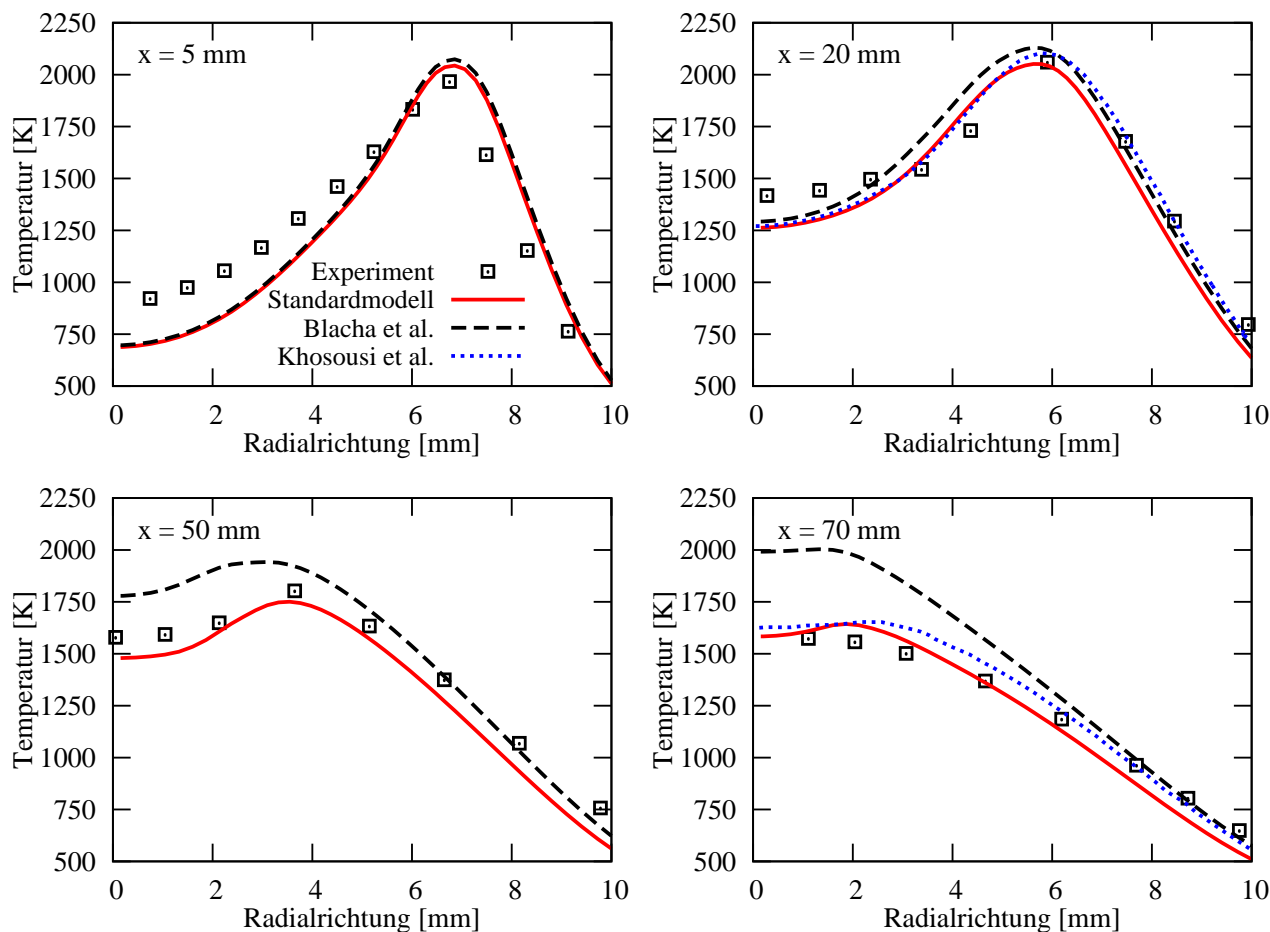


Abbildung 5.4.3: Berechnete und gemessene [242] Radialprofile der Temperatur an unterschiedlichen Höhen in Flamme 2.

eine exzellente Übereinstimmung zum Experiment erzielt. Im Vergleich dazu führt die Annahme von rein kugelförmigem Ruß ($\chi_{\text{agg}} = 1,0$) zu einer kleineren Rußoberfläche und damit zu kleineren Rußwachstums- und Rußoxidationsraten. Diese kleineren Raten bewirken bei beiden Flammen einen zu niedrigen maximalen Rußvolumenbruch und wegen der zu kleinen Rußoxidationsraten rauchen beide Flammen. Mit $\chi_{\text{agg}} = 2,0$ hingegen sind die Rußoberfläche und damit die Reaktionsraten der Rußoberflächenchemie sehr groß. Der berechnete Rußvolumenbruch ist deswegen in diesem Fall signifikant zu hoch und beide Flammen sind nicht rauchend.

Der Vergleich von berechneten und gemessenen Primärpartikeldurchmessern d_p , Primärteilchendichten N_p und der Anzahl von Primärpartikeln pro Aggregat (Die Berechnung dieser Größen erfolgt gemäß Abschnitt 4.4.3) in den Abbildungen 5.4.6 und 5.4.7 zeigt ein konsistentes Bild. Die Annahme von kugelförmigen Rußteilchen führt zu einer zu kleinen Teilchendichte bei einem zu großen mittleren Teilchendurchmesser während für $\chi_{\text{agg}} = 2,0$ das

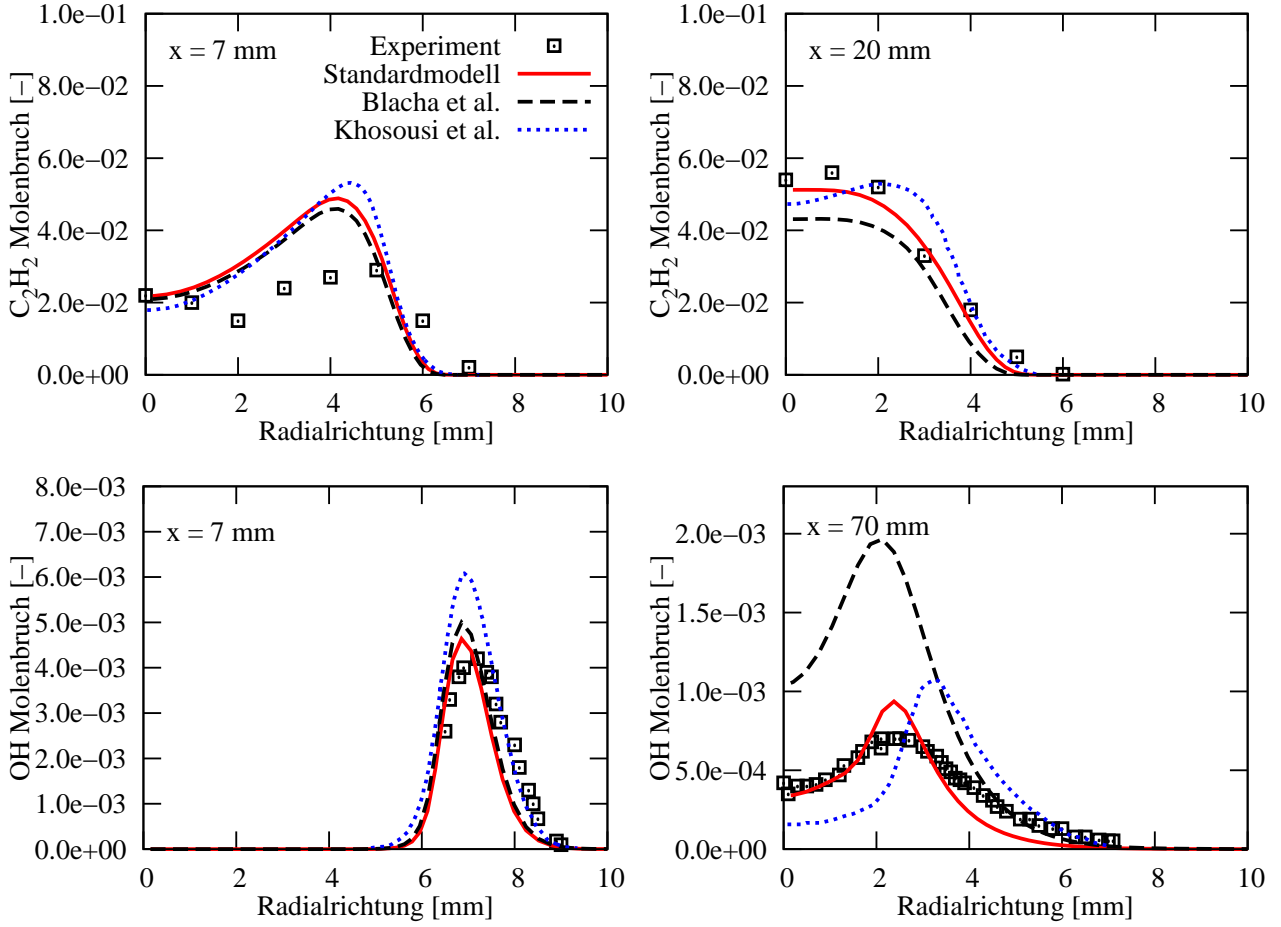


Abbildung 5.4.4: Berechnete und gemessene [146] Radialprofile von C_2H_2 und OH Molenbrüchen an unterschiedlichen Höhen in Flamme 2.

Gegenteil zutrifft. Mit $\chi_{agg} = 1,5$ ist hingegen eine korrekte Vorhersage der Rußmorphologie möglich. Dabei ist der Anstieg der Anzahl von Partikeln pro Aggregat bei $x > 100$ mm auf Kollisionen zwischen Rußklassen und nicht auf eine Zunahme der Rußmasse zurückzuführen.

Während das Standardmodell zu vergleichbar guten Vorhersagen des Rußvolumenbruchs wie der multivariate Sektionalsatz von Khosousi und Dworkin [150] führt, zeigen sich beim Primärteilchendurchmesser deutlichere Unterschiede. Dies gilt insbesondere für Flamme 2 wo der multivariate Ansatz [150] die Verringerung von d_p bei $x > 50$ mm durch Rußoxidation besser abbildet. Das ist, wie in Abschnitt 4.4.2 erläutert, ein inhärenter Vorteil von multivariaten Modellen, was jedoch mit einer signifikanten Erhöhung der Rechenkosten einhergeht. Der Vergleich des Standardmodells mit dem multivariaten Sektionalsatz von Kholghy et al. [147] in Abbildung 5.4.7 zeigt, dass für die Primärteilchendichte N_p und die Anzahl von Primärpartikeln pro Aggregat n_p (in [150] wurden diese Größen nicht gezeigt) ein ähnlicher Zusammenhang gilt. Dabei ist außerdem zu beachten, dass die Berechnung von d_p und n_p in Bereichen mit kleinen Rußkonzentrationen fehleranfällig ist (siehe Abschnitt 4.4.3).

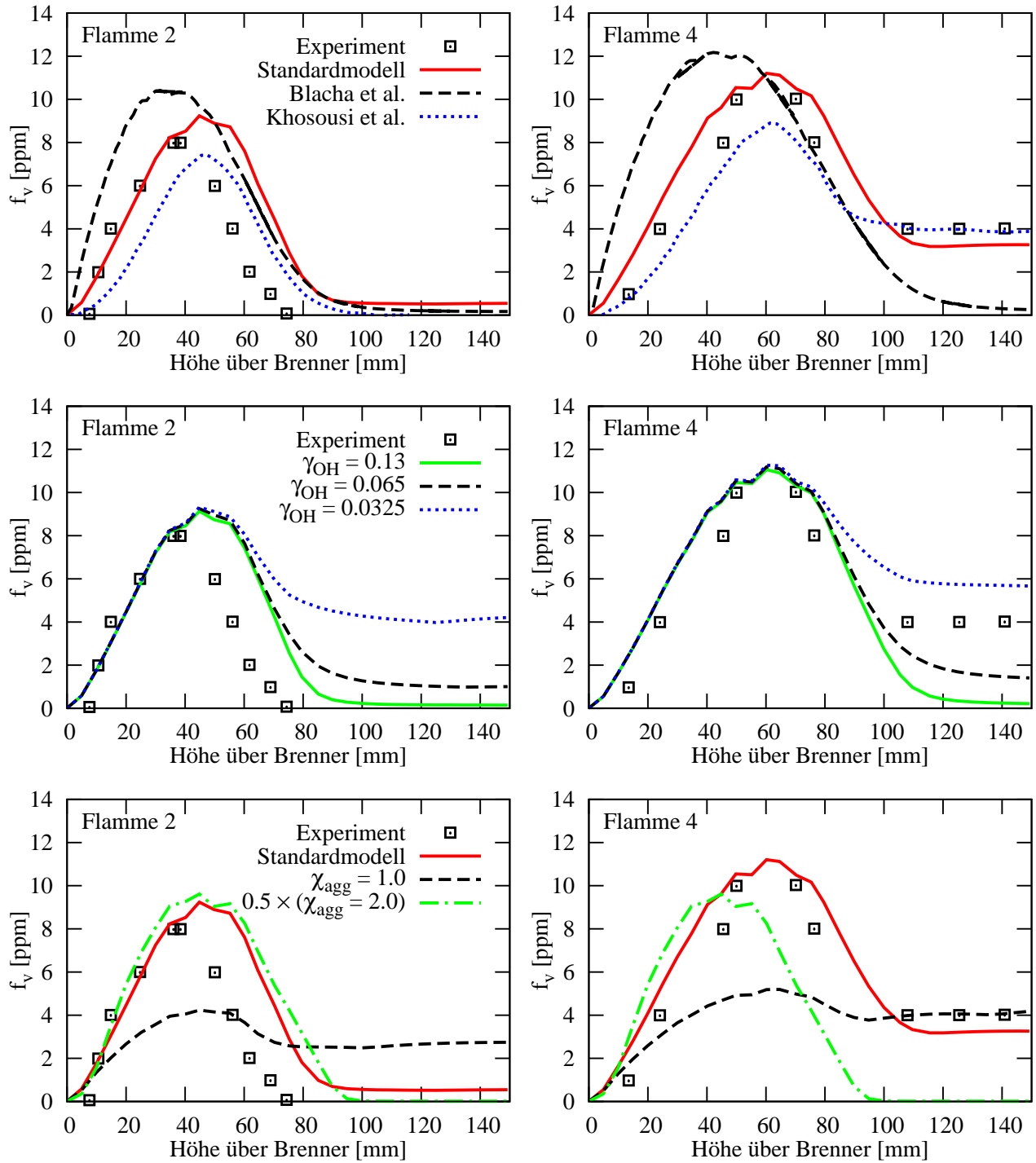


Abbildung 5.4.5: Berechnete und gemessene [241] Rußvolumenbrüche entlang der Linie des maximalen Rußvolumenbruchs. In der ersten Zeile wird das Standardmodell mit Rechnungen von Blacha et al. [20] sowie von Khosousi und Dworkin [150] verglichen. In den Zeilen 2 und 3 sind Variationen von γ_{OH-ox} und χ_{agg} dargestellt. Die linke Spalte zeigt jeweils Ergebnisse von Flamme 2 und die rechte Spalte von Flamme 4.

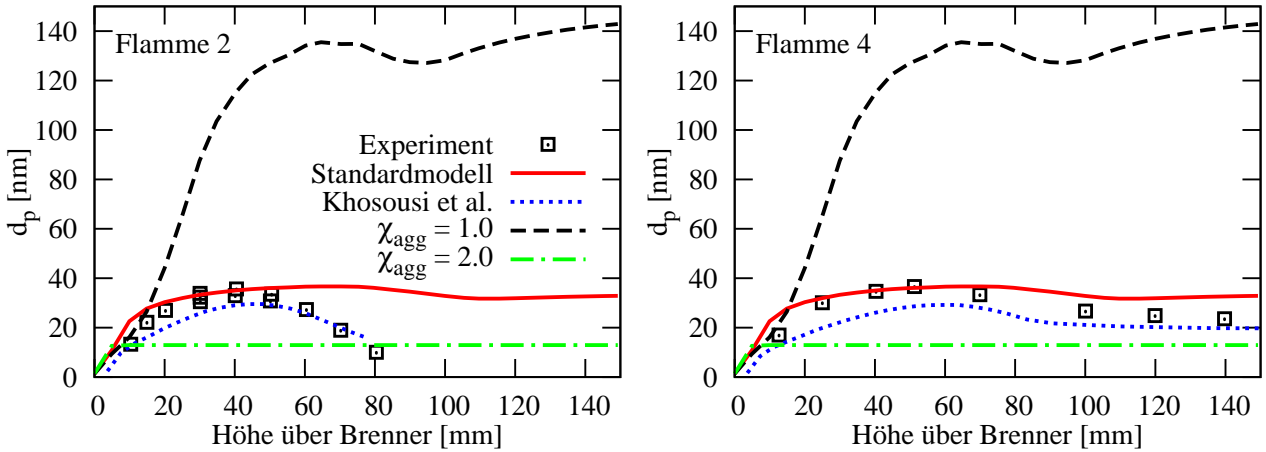


Abbildung 5.4.6: Berechnete und gemessene [180] Profile des mittleren Teilchendurchmessers entlang der Linie des maximalen Rußvolumenbruchs. Linkes Diagramm: Flamme 2. Rechtes Diagramm Flamme 4.

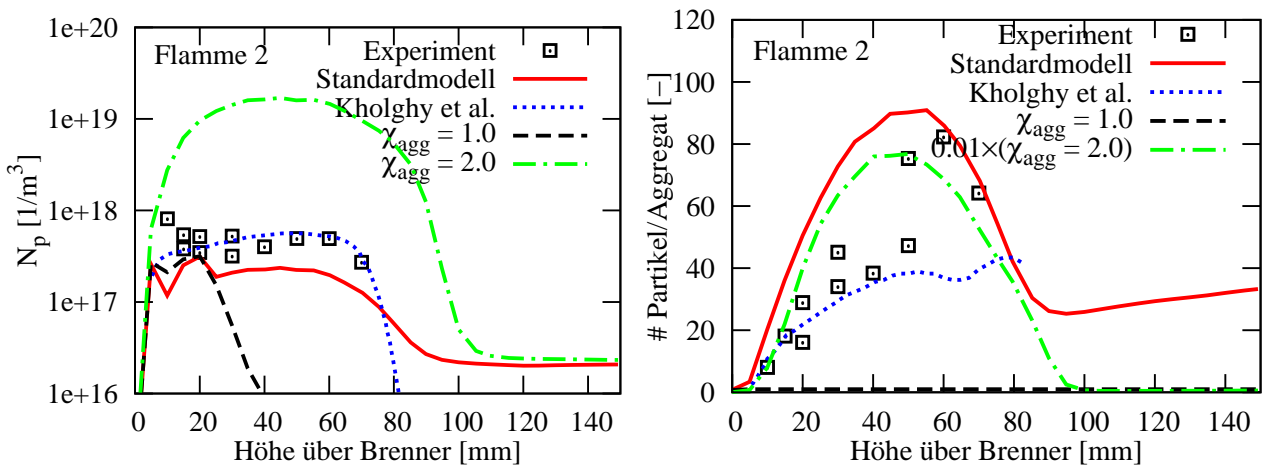


Abbildung 5.4.7: Berechnete und gemessene [132, 158, 218, 241] Profile der Teilchendichte (linkes Diagramm) und der Anzahl von Teilchen pro Aggregat entlang der Linie des maximalen Rußvolumenbruchs.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass mit dem Standardmodell im Vergleich zum Modell von Blacha et al. [20] bei praktisch gleichem Rechenbedarf eine qualitativ und quantitativ deutlich bessere Vorhersage der Rußmorphologie möglich ist. In den Santoro Flammen werden mit dem Standardmodell in weiten Teilen vergleichbar gute Ergebnisse wie mit detaillierteren multivariaten Sektionalansätzen aus der Literatur [147, 150] erzielt.

Tabelle 5.8: Randbedingungen der partiell-vorgemischten Flammen von Arana et al. [7].

ϕ	$Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$	Y_{N_2}	Y_{O_2}	u_{jet}	$u_{\text{co-flow}}$
∞	1,0	0,0	0,0	3,98 cm/s	8,9 cm/s
24	0,620	0,292	0,088	6,47 cm/s	8,9 cm/s
20	0,576	0,325	0,099	6,96 cm/s	8,9 cm/s
10	0,405	0,456	0,139	9,58 cm/s	8,9 cm/s
5	0,254	0,572	0,174	15,7 cm/s	8,9 cm/s

5.5 Partiell-vorgemischte Flammen

Da technische Verbrennung in vielen Fällen unter partiell-vorgemischten Bedingungen stattfindet [212], ist es wichtig ein Rußmodell auch für dieses Verbrennungsregime zu validieren. Dazu eignen sich insbesondere die laminaren Flammen von Arana et al. [7] und von McEnally und Pfefferle [178], bei denen der Einfluss partieller Vormischung auf die Rußverteilung durch Luftzumischung in den Brennstoffstrom untersucht wurde. Beide Flammen wurden vom ISF-Workshop [217] als Validierungstestfall empfohlen. Die Flammen von Arana et al. [7] wurden auf dem Santorobrenner [241] (siehe Abschnitt 5.4) betrieben, wobei die partielle Vormischung zwischen $\phi = \infty$ (nicht vorgemischt) und $\phi = 5$ variiert wurde. Dabei entspricht der $\phi = \infty$ Fall der Santoro Flamme 2 (vgl. Tabelle 5.7). Die Randbedingungen der partiell-vorgemischten Flammen sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Im Rahmen der experimentellen Studie [7] wurden Extinktionsmessungen zur Bestimmung von Rußvolumenbrüchen sowie Temperaturmessungen mit Thermoelementen (Messunsicherheit etwa 70 K) durchgeführt. Für den Rußvolumenbruch liegen Radialprofile vor, während die Temperatur nur entlang der Achse gemessen wurde [7]. In der experimentellen Studie von McEnally und Pfefferle [178] wurde der Santorobrenner modifiziert, um die Geschwindigkeit der Mantelströmung zu erhöhen. Das Äquivalenzverhältnis wurde zwischen $\phi = \infty$ und $\phi = 3$ variiert und wie aus den Randbedingungen in Tabelle 5.9 hervorgeht, wurde der Brennstoff im Gegensatz zur Arbeit von Arana et al. [7] mit Stickstoff verdünnt. Der Rußvolumenbruch wurde mit LII (Messunsicherheit von Faktor 2) und die Temperatur mit Thermoelementen (Messunsicherheit etwa 50 K) gemessen. Ferner liegen umfangreiche Massenspektroskopiemessungen vor, von denen in dieser Arbeit C_2H_2 - und A_1 -Molenbrüche zur Validierung verwendet werden. Bei diesen Molenbrüchen beträgt die Messunsicherheit etwa 30% [178]. Alle Messungen wurden ausschließlich auf der Brennerachse durchgeführt.

Die Abbildungen 5.5.1 und 5.5.2 zeigen gemessene [178] und berechnete C_2H_2 - und A_1 -Profile entlang der Brennerachse. Das Standardmodell wird hier und im Folgenden mit den Rechnungen von Blacha et al. [20] und Chernov et al. [33] verglichen. Bei der Letzteren wurde das auf Dworkin et al. [62] zurückgehende multivariate sektionale Rußmodell verwendet.

Tabelle 5.9: Randbedingungen der partiell-vorgemischten Flammen von McEnally und Pfefferle [178].

ϕ	$Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$	Y_{N_2}	Y_{O_2}	u_{jet}	$u_{\text{co-flow}}$
∞	0,306	0,694	0,000	16,29 cm/s	33,17 cm/s
24	0,258	0,705	0,037	17,95 cm/s	33,17 cm/s
12	0,223	0,714	0,063	22,17 cm/s	33,17 cm/s
6	0,174	0,726	0,100	26,39 cm/s	33,17 cm/s
4	0,143	0,733	0,124	31,12 cm/s	33,17 cm/s
3	0,122	0,738	0,140	35,79 cm/s	33,17 cm/s

Dieses Modell beinhaltet eine detaillierte PAH-Chemie und die Rußnukleation wird durch Pyrendimerisation modelliert. Alle dargestellten Rechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung zu den C_2H_2 -Messungen. Ähnliches gilt für Benzol, wo die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment ebenfalls meist kleiner als die Messunsicherheiten sind. Lediglich bei $\phi = 3$ sagt das Standardmodell einen im Vergleich zum Experiment etwa Faktor 2 höheren A_1 -Molenbruch voraus. Ein Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Temperaturen ist in den Abbildungen 5.5.3 und 5.5.4 dargestellt, wobei Abb. 5.5.3 Ergebnisse der McEnally und Pfefferle Flammen [178] und Abb. 5.5.4 Ergebnisse der Arana Flammen [7] zeigt. Im ersten Fall zeigen beide Modelle eine insgesamt zufriedenstellende Überstimmung zu den Messwerten. Außerdem wird der Trend, dass die maximale Temperatur mit steigendem ϕ weiter stromab erreicht wird, von beiden Modellen korrekt wiedergegeben. Das Blacha et al. [20] Modell führt bei allen Äquivalenzverhältnissen zu höheren Temperaturen als das Standardmodell, was aus den unterschiedlichen Wärmestrahlungsmodellen resultiert (siehe Abschnitt 2.3). Dabei ist zu erwähnen, dass das Strahlungsmodell von Blacha et al. [20] gezielt für die McEnally und Pfefferle Flamme mit $\phi = \infty$ kalibriert wurde [55]. Bei den Arana Flammen [7] macht sich der Einfluss der Wärmestrahlung noch deutlicher bemerkbar. Hier zeigt das Standardmodell eine sehr gute Übereinstimmung zu den Messwerten [7] während das Blacha-Modell, wie bei der Santoro Flamme 2 (siehe Abb. 5.4.3), um bis zu 500 K zu hohe Temperaturen vorhersagt.

Abbildung 5.5.5 zeigt berechnete und gemessene Axialprofile des Rußvolumenbruchs in den McEnally und Pfefferle Flammen [178]. Im Vergleich zum Modell von Blacha et al. [20] führt das Standardmodell, wie bereits in den vorherigen Abschnitten festgestellt wurde, auch bei diesen Flammen zu einer verzögerten Rußbildung und diesbezüglich auch zu einer besseren Übereinstimmung mit den Messwerten. Beim Blacha et al. [20] Modell ist der maximale Rußvolumenbruch meist etwa um einen Faktor 2 größer als beim Standardmodell was, mit Ausnahme der $\phi = 3$ Flamme, einer besseren Übereinstimmung zum Experiment entspricht. Nichtsdestotrotz stimmt das Standardmodell im Vergleich zum detaillierteren Modell von

Chernov et al. [33] besser mit den Messwerten überein. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass der Rußvolumenbruch auf der Achse einer laminaren Diffusionsflamme laut einer Arbeit von Dworkin et al. [62] sehr sensitiv auf die PAH-Chemie reagiert. Dazu wurden in [62] die Mechanismen von Appel et al. [6] und Slavinskaya et al. [249] durch Simulationen der Santoro Flamme 2 [241, 242] verglichen. Während in Flammenflügeln nur geringfügige Änderungen des berechneten Rußvolumenbruchs auftraten, betrugen die Änderungen auf der Achse ein bis zwei Größenordnungen. In Anbetracht dieser hohen Sensitivität kann allen in Abb. 5.5.5 gezeigten Ergebnissen eine zufriedenstellende Genauigkeit unterstellt werden.

Bei partiell-vorgemischten Flammen ist es besonders wichtig, dass der Einfluss von ϕ auf die Rußverteilung korrekt beschrieben wird. Abbildung 5.5.6 zeigt anhand der McEnally und Pfefferle Flammen [178], dass zunehmende Vormischung zu kleineren maximalen Rußvolumenbrüchen führt. So beträgt $f_{v,\max}$ im nicht vorgemischten Fall etwa 3 ppm während bei $\phi = 3$ nur etwa 0,15 ppm erreicht werden. Außerdem ändert sich die Form der Rußverteilung in Abhängigkeit von ϕ . Bei $\phi = \infty$ liegt die für laminare C_2H_4 -Diffusionsflammen charakteristische Verteilung vor, bei der die maximalen Rußvolumenbrüche in den Flammenflügeln auftreten. Mit steigender Vormischung (hier zwischen $4 < \phi < 6$) findet hingegen eine Transition zu einer Verteilung mit $f_{v,\max}$ auf der Achse statt. In quantitativer Form ist dieser Zusammenhang anhand der Arana Flammen [7] in den Abbildungen 5.5.7 und 5.5.8 dargestellt. Dort werden gemessene und berechnete f_v -Radialprofile in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner und bei unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen verglichen. Die Transition findet hier bei $\phi \approx 5$ statt⁴ und wird von allen Modellen zufriedenstellend abgebildet. Ebenso erzielen alle Modelle insgesamt eine gute quantitative Übereinstimmung mit den Messwerten. Dass diese partiell-vorgemischten Flammen ohne weitere Kalibrierung von Modellkonstanten sehr gut vorhergesagt wurden, spricht für die Allgemeingültigkeit des Standardmodells.

⁴Leider wurden keine kleineren Äquivalenzverhältnisse vermessen, um diesen Sachverhalt abzusichern

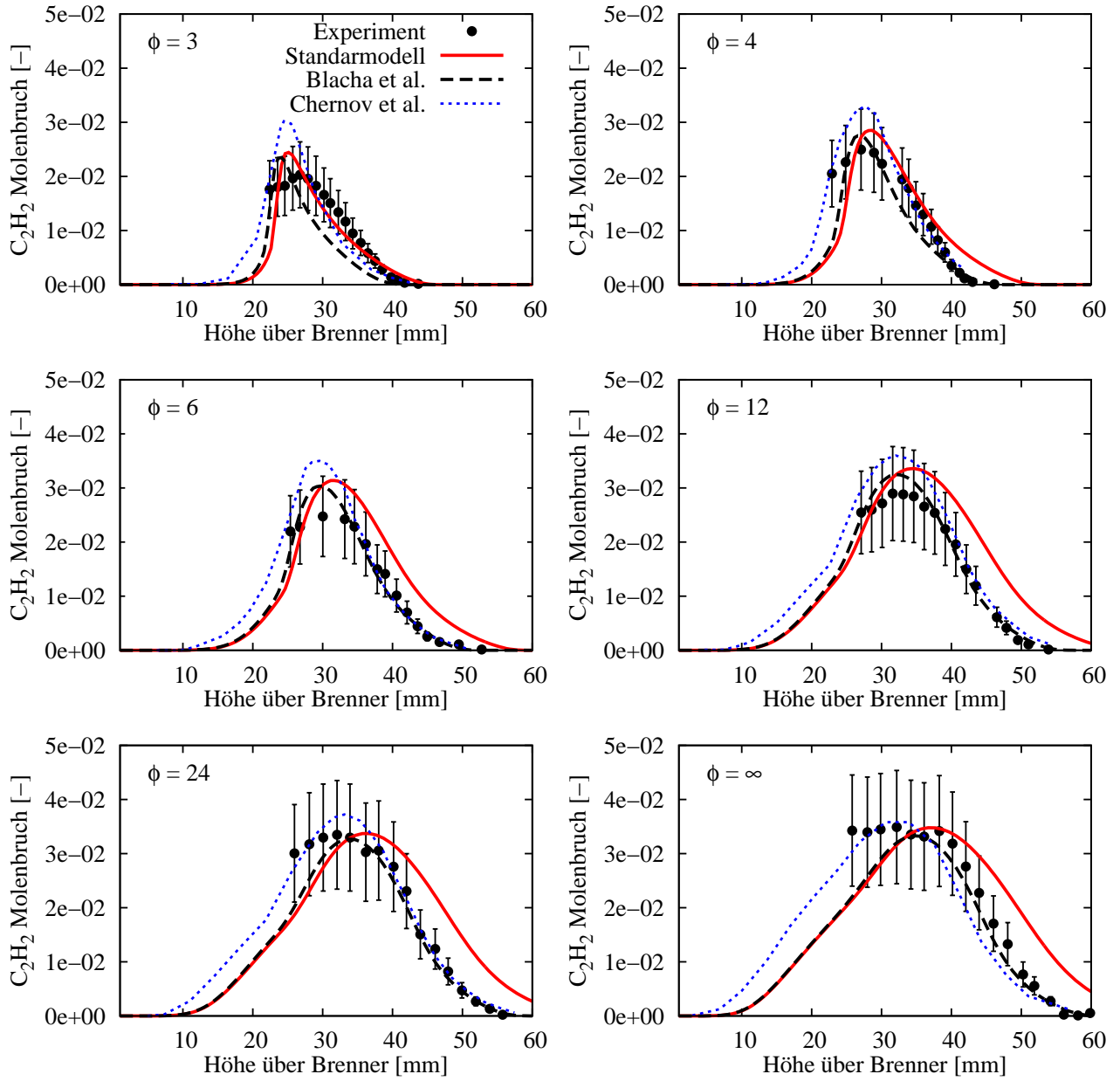


Abbildung 5.5.1: Gemessene [178] und berechnete C_2H_2 -Molenbrüche entlang der Achse von partiell-vorgemischten C_2H_4 -Flammen [178].

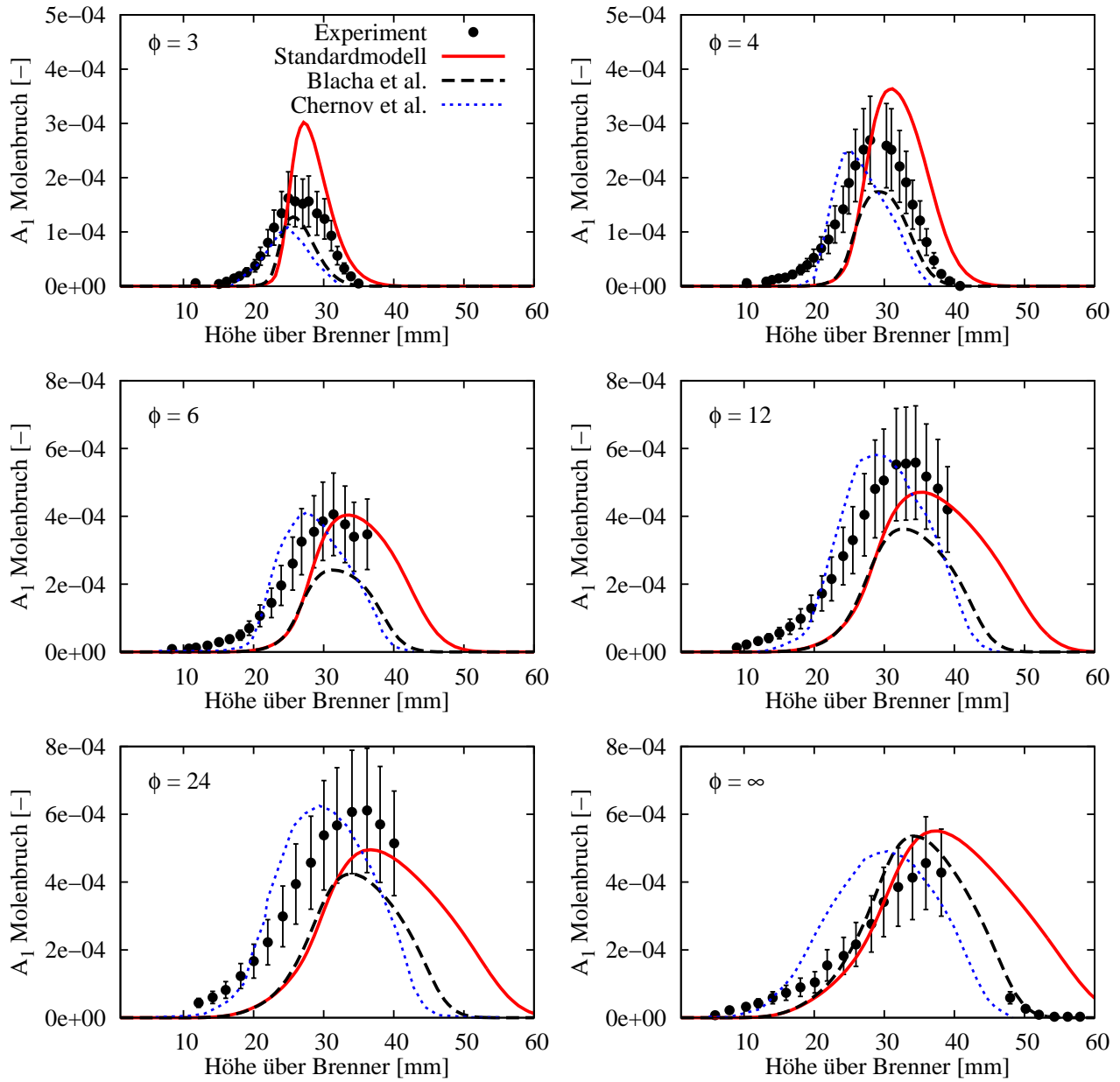


Abbildung 5.5.2: Gemessene [178] und berechnete A_1 -Molenbrüche entlang der Achse von partiell-vorgemischten C_2H_4 -Flammen [178].

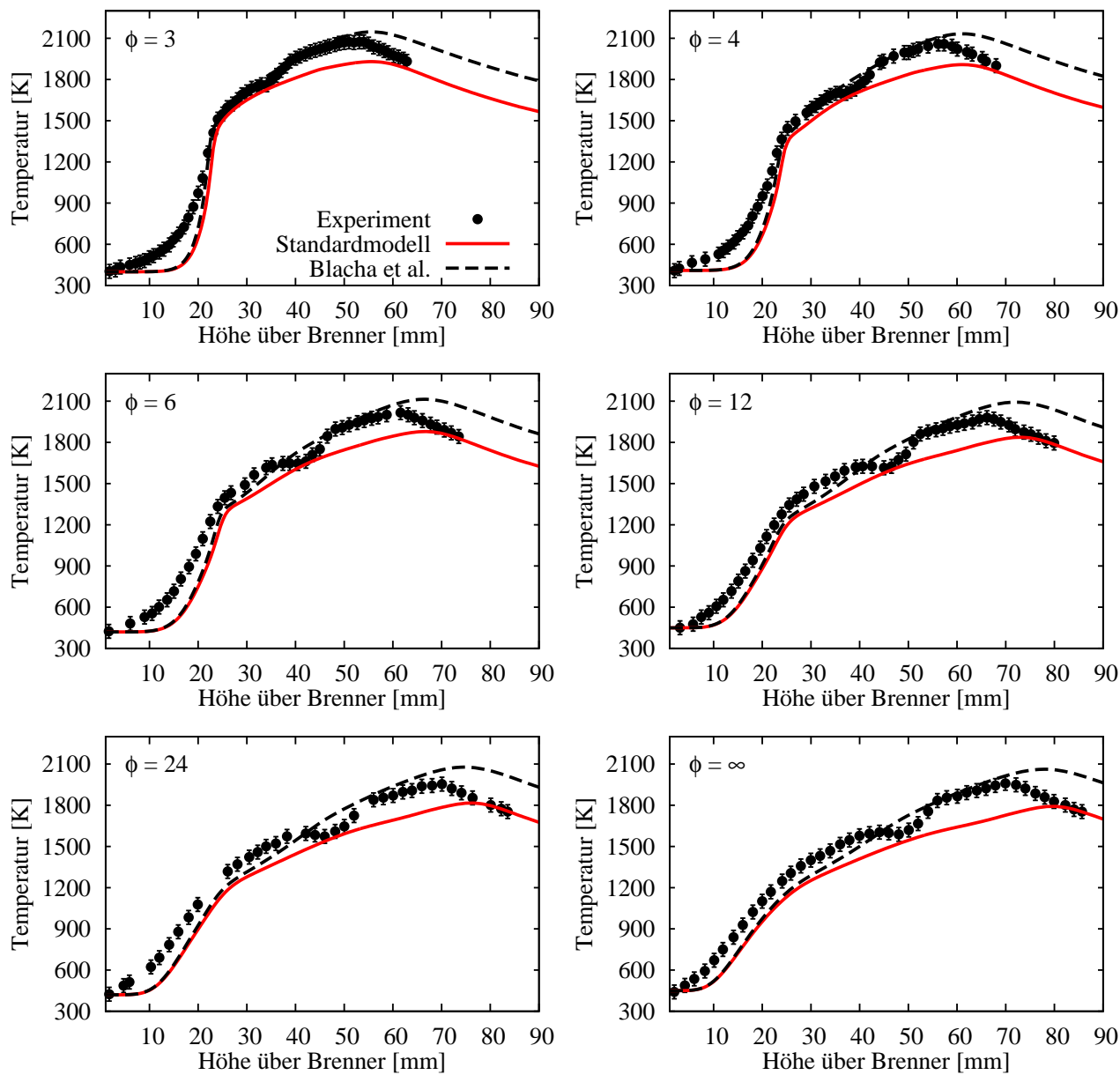


Abbildung 5.5.3: Gemessene [178] und berechnete Temperaturen entlang der Achse von partiell-vorgemischten C_2H_4 -Flammen [178].

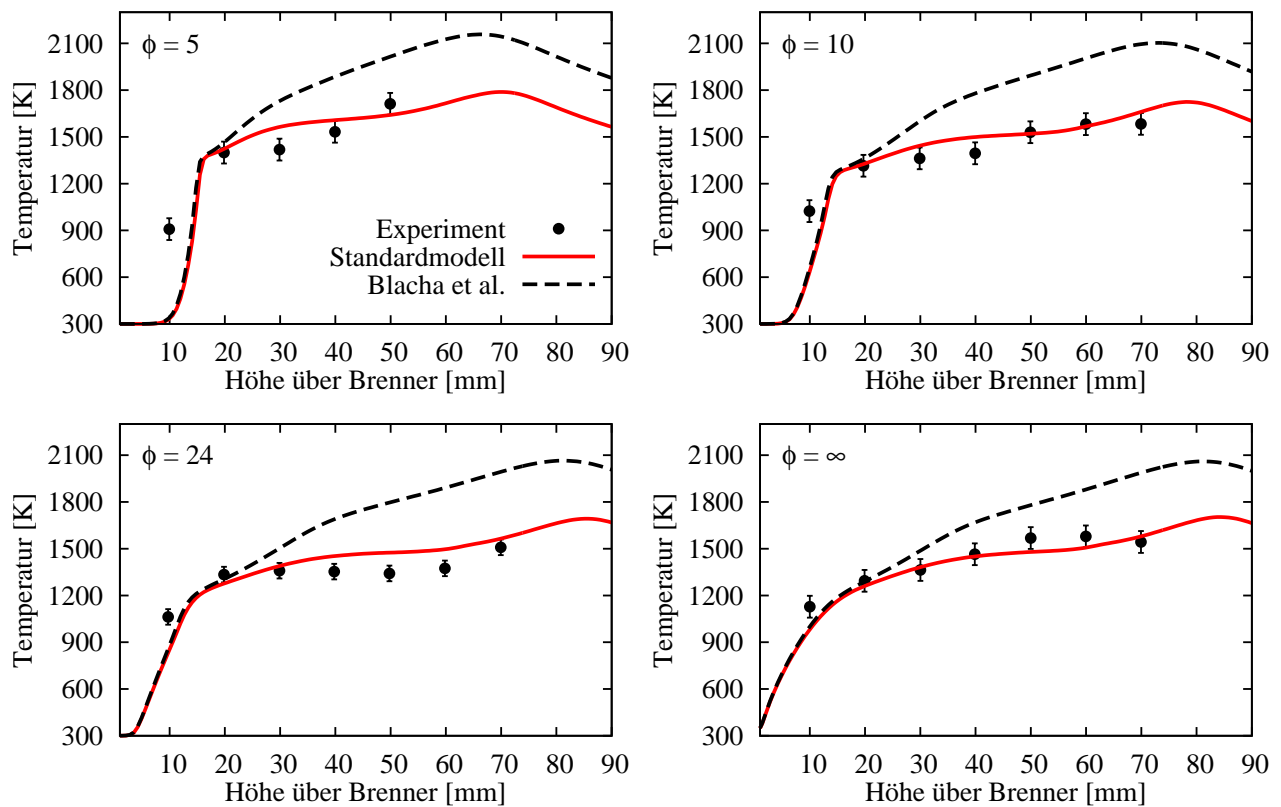


Abbildung 5.5.4: Gemessene [7] und berechnete Temperaturen entlang der Achse von partiell-vorgemischten C_2H_4 -Flammen [7].

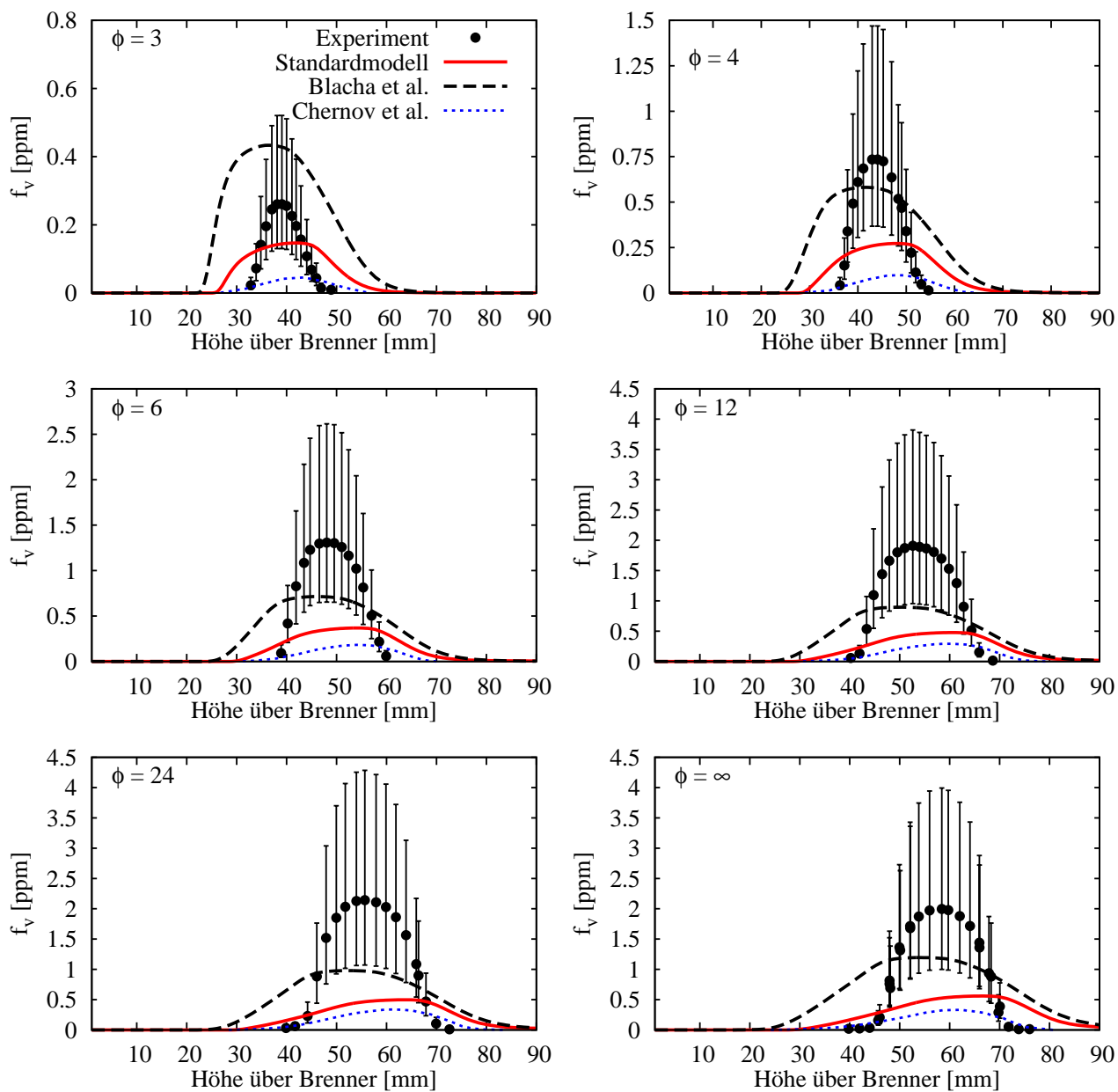


Abbildung 5.5.5: Gemessene [178] und berechnete f_v -Axialprofile in partiell-vorgemischten C_2H_4 -Flammen bei unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen.

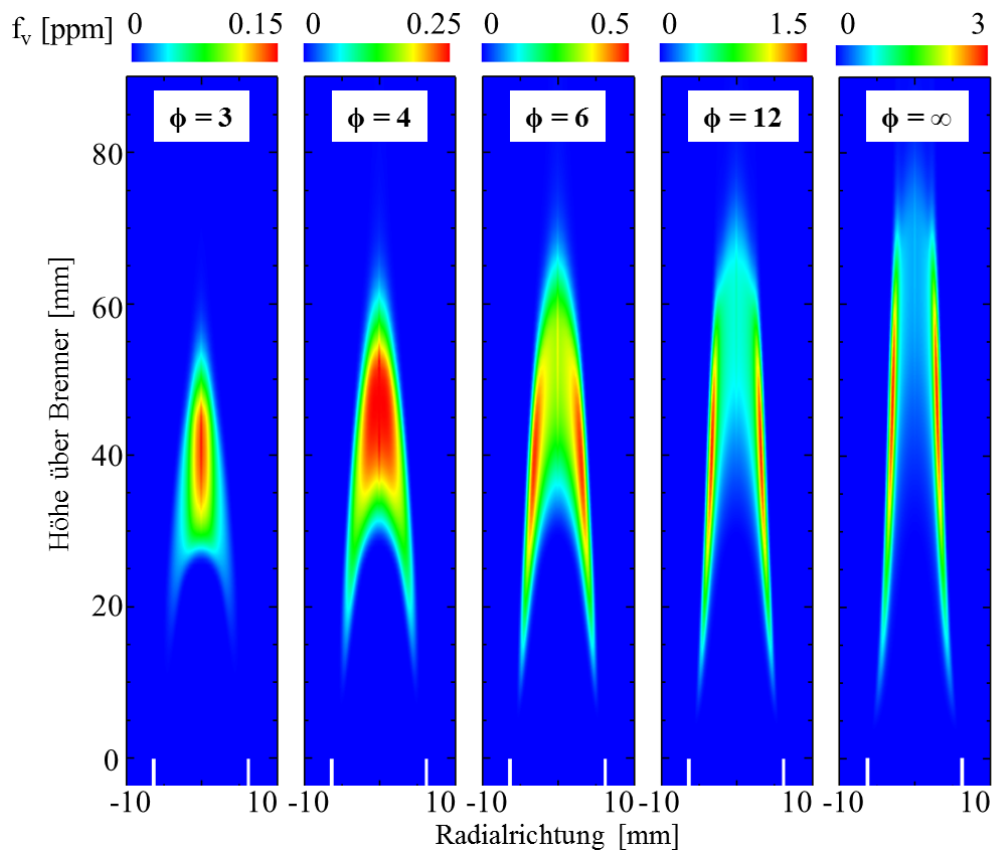


Abbildung 5.5.6: Mit dem Standardmodell berechnete Rußvolumenbrüche in den partiell vorgemischten Flammen von McEnally und Pfefferle [178].

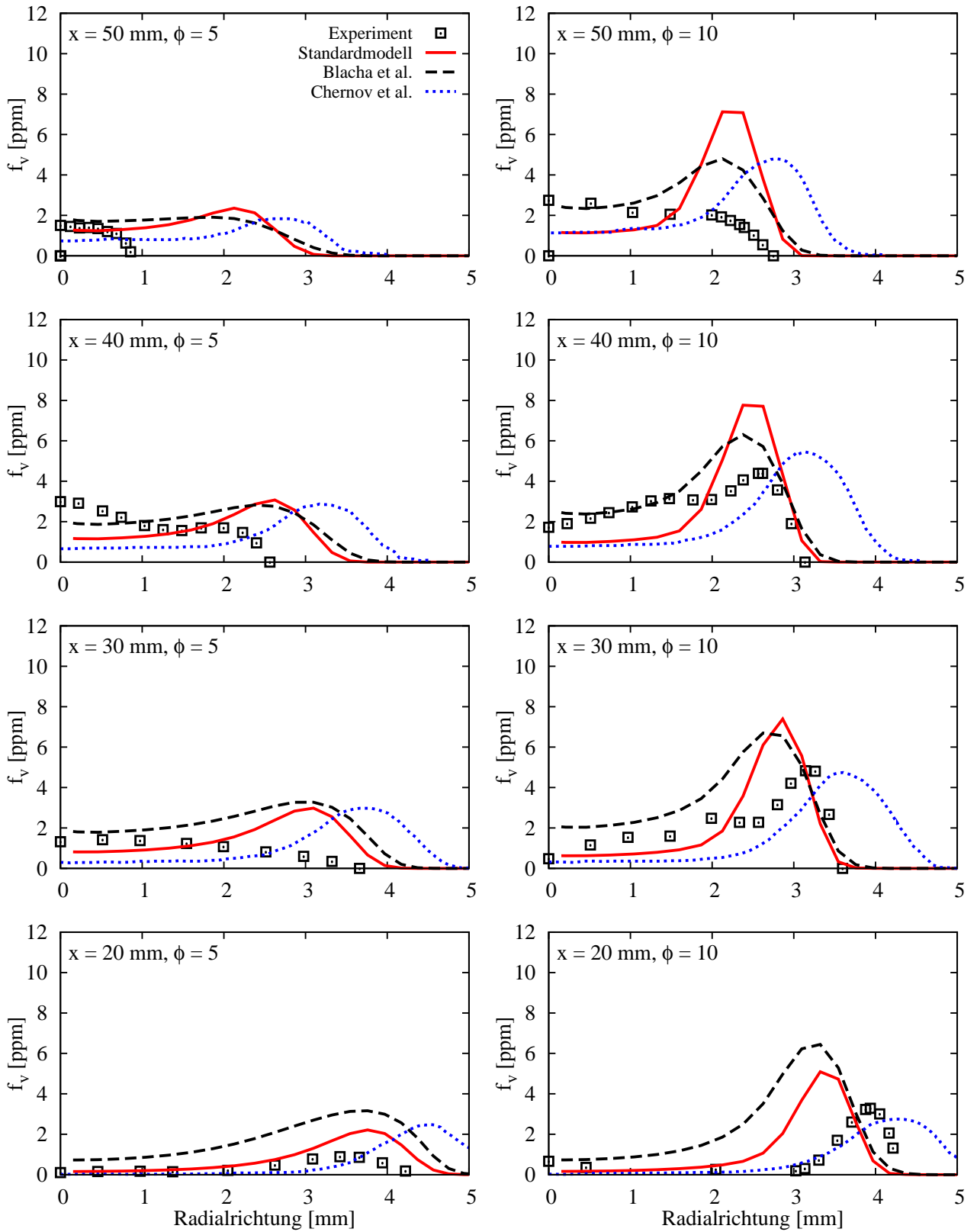


Abbildung 5.5.7: Radialprofile gemessener [7] und berechneter Rußvolumenbrüche in laminaren partiell-vorgemischten Flammen bei $\phi = 5$ und $\phi = 10$.

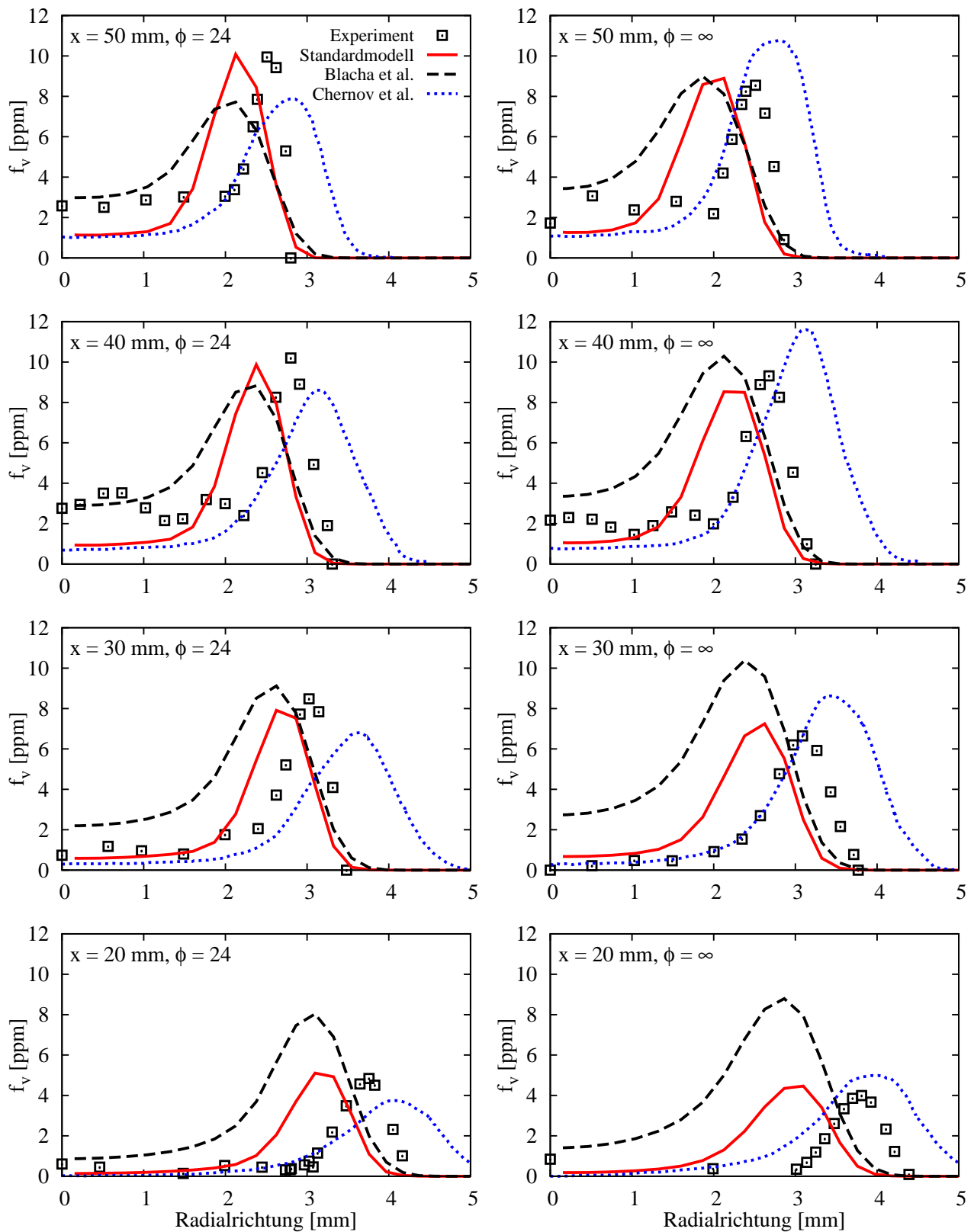


Abbildung 5.5.8: Radialprofile gemessener [7] und berechneter Rußvolumenbrüche in laminaren partiell-vorgemischten Flammen bei $\phi = 24$ und $\phi = \infty$.

6 Rußende turbulente Strahlflamme

Turbulente Strahlflammen sind ein wichtiger Testfall für die Entwicklung und Validierung von Rußmodellen, da bei ihnen der Einfluss der Turbulenz auf das Rußaerosol unter wohldefinierten Randbedingungen und einfachen Geometrien untersucht werden kann. Bezüglich rußender Strahlflammen wurden in der Literatur bisher hauptsächlich pilotstabilisierte [58, 160, 192] und staukörperstabilisierte Flammen [51, 189] numerisch untersucht. Da Flammen in realen Systemen jedoch häufig abgehoben sind, liegt der Fokus hier auf einer abgehobenen Strahlflamme [154, 155, 156]. Bei dieser rußenden C_2H_4 -Flame wird der Brennstoff durch eine Düse mit einem Innendurchmesser von 2 mm zugeführt. Die mittlere Brennstoffgeschwindigkeit beträgt $\bar{u}_{jet} = 44$ m/s was einer Reynolds-Zahl von $Re_d = 10000$ entspricht. Der Brennstoffstrahl wird von nicht vorgewärmter Luft mit einer Geschwindigkeit von 0,29 m/s umströmt und dadurch von der Umgebung abgeschirmt. Die Flamme hat eine sichtbare Länge von 400-500 mm und hebt im Experiment [155] $22,3 \pm 1,5$ mm von der Brennstoffdüse ab¹. Dadurch sind Rückwirkungen der Flamme auf die Brennstoff- und Luftzuführung vernachlässigbar womit wohldefinierte Einströmrandbedingungen vorliegen. In den experimentellen Arbeiten von Köhler et al. [154, 155, 156] wurde ein umfangreicher Satz an Validierungsdaten geschaffen, welcher unter anderem Temperaturmessungen mit SV-CARS und qualitative PLIF-Messungen von OH und PAH beinhaltet. Außerdem wurden Geschwindigkeitskomponenten und Rußvolumenbrüche durch simultane PIV-LII Messungen erfasst. Die turbulente Mischung in der Vormischzone unterhalb der Flammenstabilisierung wurde durch Raman-Messungen des Brennstoffmolenbruchs charakterisiert. Dieser Datensatz wurde kürzlich durch TLAf (*two-line atomic fluorescence*) Temperaturmessungen sowie LII-Messungen des Rußvolumenbruchs und des mittleren Teilchendurchmessers ergänzt [112]. In früheren FRC-RANS-Simulationen dieser Flamme [21, 155] wurden mit dem sektionalen Rußmodell von Blacha et al. [20] insgesamt zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Jedoch lag in der Vormischzone ($x < 20$ mm) ein im Vergleich zum Experiment zu fettes Brennstoff/Luft-Gemisch vor, was auf eine unzureichend genaue Modellierung der turbulenten Mischung durch RANS

¹Dieser Wert basiert auf OH-PLIF Messungen. Bei früheren OH-Chemolumineszenz Messungen ergab sich eine Abhebehöhe von 26 mm [156]. Es ist davon auszugehen, dass die mit OH-PLIF gemessene Abhebehöhe genauer ist [155].

zurückgeführt wurde [155]. Da eine genaue Beschreibung der turbulenten Mischung aufgrund der hohen Sensitivität der Rußchemie bezüglich des Äquivalenzverhältnisses sehr wichtig ist, wurde in dieser Arbeit anstatt des effizienteren RANS-Ansatzes ein LES-Ansatz, welcher eine akkuratere Modellierung der turbulenten Mischung ermöglicht, gewählt. Die RANS-Simulationen [21, 155] führten außerdem zu einem zu frühen Einsetzen der Rußbildung und zu einer zu schnellen Rußoxidation. Ersteres kann neben den eben diskutierten Unsicherheiten in der Modellierung der turbulenten Mischung, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wurde, auch auf die irreversible PAH-Chemie im Modell von Blacha et al. [20] zurückzuführen sein. Bezüglich der zu schnellen Rußoxidation können aufgrund der überarbeiteten Rußchemie (siehe Abschnitte 4.4.4 und 4.4.5), ähnlich zu den in Abschnitt 5.4 behandelten laminaren Diffusionsflammen, Verbesserungen erwartet werden.

6.1 Numerisches Modell

Abbildung 6.1.1 zeigt einen Schnitt durch das zur Flammenachse rotationssymmetrische Rechengebiet. Der Einströmrand ($x = 0$) liegt in der Düsenaustrittsebene und die Brennstoffzuströmung wurde durch eine Hilfssimulation vorab berechnet (siehe unten). Der Durchmesser am unteren Ende des Rechengebiets beträgt 140 mm, was dem Durchmesser der Mantelströmung entspricht. Diese besteht aus Luft bei atmosphärischen Bedingungen mit einer räumlich und zeitlich konstanten Axialgeschwindigkeit von 0,29 m/s. Da die Randbedingungen bei größeren Durchmessern nicht bekannt sind wurde am lateralen Rand des Rechengebiets ebenfalls eine Axialgeschwindigkeit von 0,29 m/s vorgegeben. Die Länge des Rechengebiets beträgt $L = 400$ mm, was in etwa der sichtbaren Flammenlänge entspricht. Das Rechengebiet wurde durch ein nicht äquidistantes blockstrukturiertes Gitter mit etwa 16 Millionen Punkten diskretisiert. Um eine gute Auflösung der Flamme zu erzielen, wurde das Gitter, wie in Abbildung 6.1.1 dargestellt, blockweise verfeinert. Im Bereich der Flammenstabilisierung (blauer Block in Abbildung 6.1.1) ist das Gitter mit einer Kantenlänge von etwa $60 \mu\text{m}$ besonders fein. Dort wird die OH-Schicht durch mehr als 10 Gitterpunkte aufgelöst. Das in Abschnitt 3.7 eingeführte Pope-Kriterium [215] wird im gesamten Rechengebiet erfüllt. Außerdem weist das Viskositätenverhältnis μ_t/μ Werte der Ordnung $\mathcal{O}(0)$ auf und im Bereich der Flamme werden gemäß Gleichung (3.79) mehr als 90 % der Temperaturvarianz aufgelöst, was eine insgesamt hinreichend feine Gitterauflösung andeutet. Um numerische Stabilität zu gewährleisten, wurde ein vergleichbar kleiner Zeitschritt von $0,5 \mu\text{s}$ gewählt. Nach einer Mittelungszeit von 100 ms (was etwa 11 Verweilzeiten L/\bar{u}_{jet} [198, 287] entspricht) ergaben sich hinreichend konvergierte Statistiken. Die Rechnung wurde parallel auf 2040 Kernen (Sandy Bridge-EP Xeon E5-2680 8C Prozessoren) durchgeführt. Zur Simulation der 11 Verweilzeiten

wurden etwa $3,3 \times 10^6$ CPU-Stunden (*core hours*) benötigt.

Wegen des instationären Charakters der LES stellt die Definition von LES-Einströmrandbedingungen bei turbulenten Freistrahlen eine besondere Herausforderung dar. In dieser Arbeit wurden zeitlich aufgelöste Einstromdaten durch eine wandauflösende LES einer vollausgebildeten Rohrströmung generiert. Dazu wurde ein sehr feines, nahezu äquidistantes Gitter mit 11 Million Hexaedern verwendet, welches im vorliegenden Fall einen dimensionslosen Wandabstand von $y^+ < 1,0$ aufweist. Es wurde Periodizität in Axialrichtung angenommen und die treibende Druckdifferenz wurde gemäß der folgenden Korrelation für vollausgebildete turbulente Rohrströmungen berechnet [201]:

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{\lambda_p}{d} \frac{\rho u^2}{2} . \quad (6.1)$$

Dabei ist L die Rohrlänge und d der Durchmesser. Bei einem glatten Rohr und $\text{Re}_d < 8 \times 10^4$ gilt für den Widerstandsbeiwert λ_p

$$\lambda_p = \frac{0,3164}{\text{Re}_d^{\frac{1}{4}}} . \quad (6.2)$$

Als Zahlenwert folgt in diesem Fall eine Druckdifferenz von $\Delta p/L = 16,2$ kPa/m. Der Vergleich der dimensionslosen Axialgeschwindigkeit in Abbildung 6.1.2 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der LES und DNS-Daten aus der Literatur [74]. Detaillierte Analysen im Rahmen einer Diplomarbeit [121] zeigten, dass die LES-Implementierung in THETA neben Mittelwerten auch höhere Momente und Korrelationen der turbulenten Strömung akkurat abbildet.

6.2 Momentane Flammenstruktur

Abbildung 6.2.1 gibt einen ersten Eindruck der momentanen Flammenstruktur. Das Geschwindigkeitsfeld deutet auf eine hohe Disparität der turbulenten Zeitskalen hin, welche aus der Interaktion des Brennstoffstrahls mit Spitzengeschwindigkeiten von etwa 65 m/s (siehe Detailansicht) mit der langsamen Mantelströmung (0,29 m/s) resultiert. Für zeitaufgelöste Simulation stellt diese Disparität eine gewisse Herausforderung dar, da aus numerischen Gründen kleine Zeitschritte benötigt werden, aber auf der anderen Seite lange Simulationszeiten erforderlich sind, um konvergierte Statistiken zu erhalten. Die Y_{OH} -Isolinien in der Detailansicht in Abbildung 6.2.1 zeigen, dass die Flamme in Höhen von 20 bis etwa 25 mm nahe der stöchiometrischen Linie zündet. Im zeitlichen Mittel ergibt sich eine Abhebehöhe (gemessen als die Höhe an der erstmals die Hälfte des maximalen OH-Massenbruchs erreicht

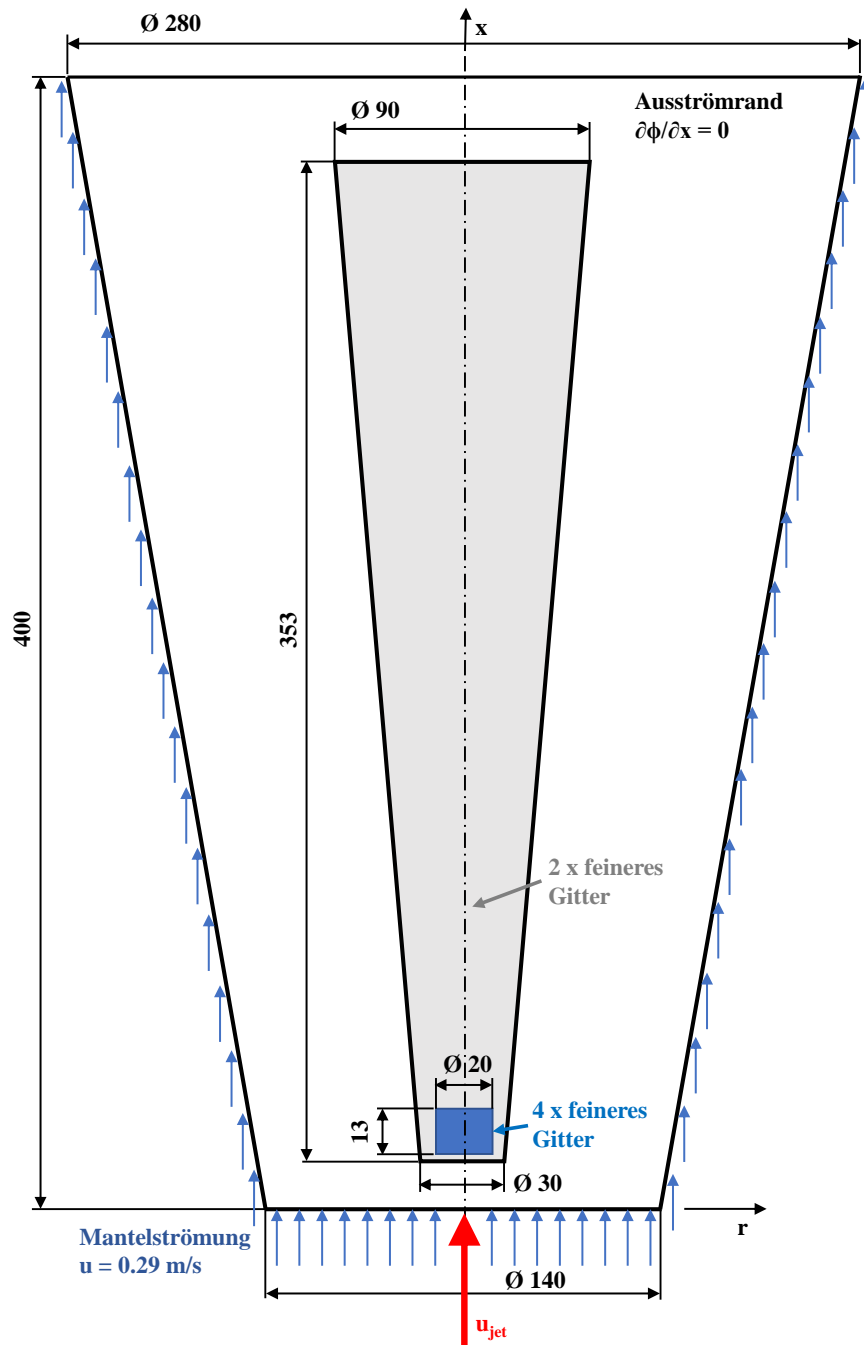


Abbildung 6.1.1: Schematische Darstellung des Rechengebiets. Die Bemaßung ist in mm.

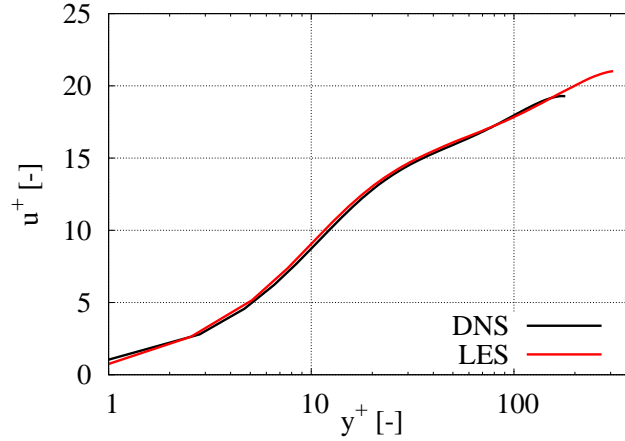


Abbildung 6.1.2: Radialprofile der zeitlich gemittelten, dimensionslosen Geschwindigkeit u^+ . Die DNS-Daten sind von Eggels et al. [74].

wird [155]) von circa 22,5 mm, was sehr gut mit dem Experiment (22,3 mm) [155] übereinstimmt. Die Form der gekrümmten Flammenfront, welche in Abbildung 6.2.1 durch den momentanen OH-Massenbruch visualisiert ist, stimmt gut mit Messungen [155] überein. Der rechte Teil von Abbildung 6.2.1 zeigt, dass PAHs innerhalb der Flammenfront, und somit in Regionen mit Brennstoffüberschuss, im Bereich der Flammenstabilisierung gebildet werden. Aufgrund der langsamen PAH-Chemie erfolgt die Rußbildung mit einer gewissen Verzögerung (siehe auch Abschnitt 5.1). Sowohl die PAHs als auch Ruß sind von der Flammenfront eingeschlossen und können diese aufgrund des oxidativen Potentials von OH nicht verlassen.

Instantane Verteilungen der Temperatur sowie der Feinstrukturgrößen $\sqrt{\sigma_T}/T$, σ_Y und b_{Y_s} sind in Abbildung 6.2.2 dargestellt. Dort zeigt sich eine für abgehobene Strahlflammen typische Temperaturverteilung mit den Spitzentemperaturen im Bereich der Flammenfront (vgl. Abb. 6.2.1). Auf der Achse liegen bis zu einer Höhe von etwa 100 mm Zonen mit niedriger Temperatur vor, was darauf hindeutet, dass bis dorthin unverbranntes Gemisch vorhanden ist. Eine hohe Feinstrukturtemperaturvarianz tritt insbesondere in den Scherschichten zwischen Flamme und Mantelströmung bzw. Flamme und Brennstoffstrahl, und somit in Bereichen mit hohen Temperaturgradienten, auf. Die Intensität der Feinstrukturtemperaturfluktuationen $\sqrt{\sigma_T}/T$ weist mit Maximalwerten im Bereich von 0,3 Werte auf, die für eine LES, insbesondere im Vergleich zur RANS, intuitiv zunächst etwas hoch erscheinen mögen, da bei der LES der Großteil der Varianz aufgelöst wird. Als Vergleichsgröße zur RANS ist jedoch der zeitliche Mittelwert der Feinstrukturtemperaturfluktuationen $\langle \sqrt{\sigma_T}/T \rangle$ heranzuziehen, welcher signifikant kleinere Werte annimmt. Die Komponentenfeinstrukturvarianz σ_Y zeigt prinzipiell eine ähnliche Verteilung wie $\sqrt{\sigma_T}/T$. Jedoch treten die höchsten σ_Y -Werte, wie aus der Detailansicht hervorgeht (zu beachten ist die geänderte Skalierung), im Bereich der Brennstoffzufuhr auf. Die beiden Detailansichten zeigen außerdem, dass in

der LES Strukturen mit Längenskalen der Ordnung $\mathcal{O}(10^{-1} \text{ mm})$ aufgelöst werden.

Zur Veranschaulichung der Rußfeinstrukturodynamik ist auf der rechten Seite von Abb. 6.2.2 die Stärke der rußenden Mode der PDF $P_{Y_s}(b_{Y_s})$ zusammen mit f_v -Isolinien dargestellt. Dabei gilt $0 \leq b_{Y_s} \leq 1$ wobei der obere Grenzwert ($b_{Y_s} = 1$) quasi-laminarer Chemie entspricht. Ein signifikanter Einfluss der Rußfeinstrukturodynamik auf die gefilterten Rußgrößen ist also nur bei entsprechend kleinen b_{Y_s} -Werten zu erwarten, was in der vorliegenden LES nur in Gebieten mit kleinen Rußkonzentrationen der Fall ist, da bei hohen f_v -Werten (hier durch die blaue $f_v = 0,5 \text{ ppm}$ Isoline gekennzeichnet) stets $b_{Y_s} \approx 1$ vorliegt. Im Fall von $f_v < 0,1 \text{ ppb}$ wurde, wie in Abschnitt 3.6.3 erläutert, $b_{Y_s} = 1$ vorgegeben.

6.3 Skalare Mischung und Flammenstruktur

Abbildung 6.3.1 zeigt einen Vergleich von berechneten und gemessenen C_2H_4 -Molenbrüchen in der Vormischzone stromauf des Ortes der Flammenstabilisierung². Zeitliche Mittelwerte sind in der linken Spalte und Standardabweichungen in der rechten Spalte aufgetragen. Im Vergleich zu den RANS-Ergebnissen [155] führt die LES ab einer Höhe von etwa 8 mm zu einer deutlichen Verbesserung der turbulenten Mischung, was einer der eingangs erwähnten Gründe für die LES war. Während die RANS dort im Bereich der Flammenachse eine zu fette Mischung aufweist, liegt bei der LES an allen Positionen eine exzellente Übereinstimmung zum Experiment vor.

Die Profile der Axialgeschwindigkeit in der Vormischzone (Abb. 6.3.2) zeigen prinzipiell ein ähnliches Bild. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Messwerte, insbesondere in der Nähe der Brennstoffdüse, aufgrund der räumlichen Auflösung des PIV-Systems ($\approx 0,52 \text{ mm}$ [154]) mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind. Außerdem ist die Ursache für die im Experiment auftretenden u_{rms} -Maxima bei $x = 20 \text{ mm}$ und $r \approx 4 \text{ mm}$ unklar. Wie aus Abb. 6.3.3 hervorgeht kann weiter stromab sowohl den RANS als auch den LES-Daten eine in weiten Teilen sehr gute Übereinstimmung mit den zeitlich-gemittelten PIV-Daten unterstellt werden. Die Vorhersage der Geschwindigkeitsfluktuationen ist ebenfalls von guter Qualität und entspricht dem gegenwärtigen Stand der Technik [131, 161, 192]. Insgesamt zeigt das Geschwindigkeitsfeld eine für turbulente Freistrahlen typische Verteilung, allerdings sollten etwaige Unsicherheiten in den PIV-Daten genauer quantifiziert werden. Zum Beispiel kann bei derzeitiger Datenlage nicht abschließend geklärt werden, warum im Experiment bei $x = 213 \text{ mm}$ etwa zweimal höhere u_{rms} -Werte auftreten als weiter stromauf ($x = 150 \text{ mm}$).

Die Axialprofile der Temperatur in Abbildung 6.3.4 zeigen, dass RANS und LES sehr gut

² Innerhalb der Flamme konnten aufgrund des Rußleuchtens keine Raman-Messungen des C_2H_4 -Molenbruchs durchgeführt werden [155].

mit den CARS-Daten von Köhler et al. [155] übereinstimmen, während signifikante Unterschiede zwischen den CARS- und den TLAF-Messungen von Gu et al. [112] auftreten. Ein möglicher Grund dafür ist, dass lokal Temperaturen auftreten können die kleiner als das untere Detektionslimit der TLAF-Technik (800 K) sind, was wiederum zu Unsicherheiten in der statistischen Auswertung der Messwerte führen kann [112]. Aus der Temperaturverteilung in Abbildung 6.2.2 geht beispielsweise hervor, dass derart niedrige Temperaturen auf der Flammenachse in Höhen von mehr als 100 mm momentan auftreten können, was eine Erklärung für die Unterschiede zwischen CARS und TLAF bei $x < 200$ mm sein kann. Ferner können kalte Zonen auch durch Einmischung der kalten Mantelströmung entstehen.

In Abbildung 6.3.5 sind Radialprofile der Temperatur dargestellt, die eine für abgehobene Flammen typische Temperaturverteilung zeigen. Bei $x = 63$ mm und $x = 113$ mm werden in den Flammenflügeln im zeitlichen Mittel (linke Spalte) Spitzentemperaturen von etwa 2000 K erreicht. Die LES weist dort eine exzellente Übereinstimmung zum Experiment auf während die RANS eine etwas breitere Flamme vorhersagt. Bei diesen Positionen werden allerdings zusätzliche, weiter von der Achse entfernte Messpunkte benötigt, um die Simulationen umfangreicher validieren zu können. Dies gilt insbesondere für die Temperaturfluktuationen (rechten Spalte) welche lokale Maxima in den Scherschichten zwischen Mantelströmung und Flamme sowie zwischen Flamme und Brennstoffstrahl aufweisen. Bei $x = 134$ mm sind die niedrigen TLAF-Temperaturen nahe der Achse auf die eben diskutierten experimentellen Unsicherheiten zurückzuführen (vgl. Abb. 6.3.4). Weiter stromab nähern sich die Flammenflügel einander an, so dass bei $x = 310$ mm ein zentrales Temperaturplateau vorliegt. Auch bei diesen weit stromab gelegen Positionen liegt eine gute Übereinstimmung zwischen LES, RANS und den Messungen vor. Mit Ausnahme der $x = 310$ mm Position zeigt sich außerdem eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Temperaturfluktuationen. Die LES-Ergebnisse weisen ein vergleichbar hohes Maß an Symmetrie auf, was als Indiz für eine hinreichend lange Mittelungszeit gewertet werden kann.

6.4 Rußverteilung

Abbildung 6.4.1 zeigt einen Vergleich von gemessenen und berechneten Rußverteilungen. Die LES wird wieder mit der RANS-Rechnung [19, 155] verglichen, bei der das Rußmodell von Blacha et al. [20] verwendet wurde. Das obere Limit der Farbskalen entspricht in etwa dem jeweiligen maximalen Rußvolumenbruch (LII: 0,5 ppm, RANS: 0,6 ppm, LES: 0,9 ppm). Dieser Vergleich deutet bereits auf eine exzellente und dem aktuellen Stand der Forschung entsprechende quantitative Übereinstimmung zwischen LII [155], RANS [155] und LES bezüglich $f_{v, \max}$ hin. Eine vergleichbar gute quantitative Übereinstimmung wurde zum Beispiel von

Kronenburg et al. [160] durch CMC-RANS Simulationen der Brookes und Moss [28] Flammen erzielt. In den letzten Jahren wurde zur Modellierung turbulenter, rußender Strahlflammen vermehrt eine Kombination aus LES, RFPV-Verbrennungsmodell und HMOM-Rußmodell verwendet. In diesen Simulationen [51, 189, 192] wurden bezüglich $f_{v,\max}$ meist größere Abweichungen zum Experiment festgestellt als in dieser Arbeit. Während Ruß in der vorliegenden Flamme instantan in Form von feinskaligen Filamenten angeordnet ist [155], zeigt Abbildung 6.4.1, dass im zeitlichen Mittel sowohl in den Simulationen als auch im Experiment eine flächige, symmetrische Rußverteilung mit $f_{v,\max}$ auf der Achse vorliegt. Die Rußbildung setzt im Experiment und in den Simulationen bei $x \approx 50$ mm in den Flammenflügeln ein (siehe auch Abb. 6.2.1).

Aus Abbildung 6.4.1 und den Axialprofilen in Abbildung 6.4.2 geht hervor, dass $f_{v,\max}$ wie eingangs bereits erwähnt wurde, in der RANS zu weit stromauf erreicht wird. Das kann analog zur in Kapitel 5 vorgestellten Validierung auf die irreversible PAH-Chemie zurückgeführt werden. Außerdem wird Ruß in der RANS zu schnell oxidiert, so dass dort ab einer Höhe von etwa 300 mm praktisch kein Ruß mehr vorliegt, während im Experiment in dieser Höhe gerade die maximalen f_v -Werte erreicht werden. Bezüglich dieser Punkte werden durch die LES mit dem überarbeiteten Rußmodell deutliche Verbesserungen erzielt. Dies zeigt sich zunächst in Abbildung 6.4.1 wo LII und LES qualitativ sehr ähnliche Rußverteilungen aufweisen. Davon abgesehen, dass $f_{v,\max}$ in der LES etwas höher als im Experiment ist, stimmen die LII und LES Axial- und Radialprofile in den Abbildungen 6.4.2 und 6.4.3 ebenfalls sehr gut überein.

Analog zu den laminaren Diffusionsflammen in Abschnitt 5.4 zeigt der Vergleich von gemessenen [112] und berechneten Teilchendurchmessern in Abbildung 6.4.4, dass die Berücksichtigung von fraktalen Aggregaten für korrekte Vorhersagen der Rußmorphologie wichtig ist.

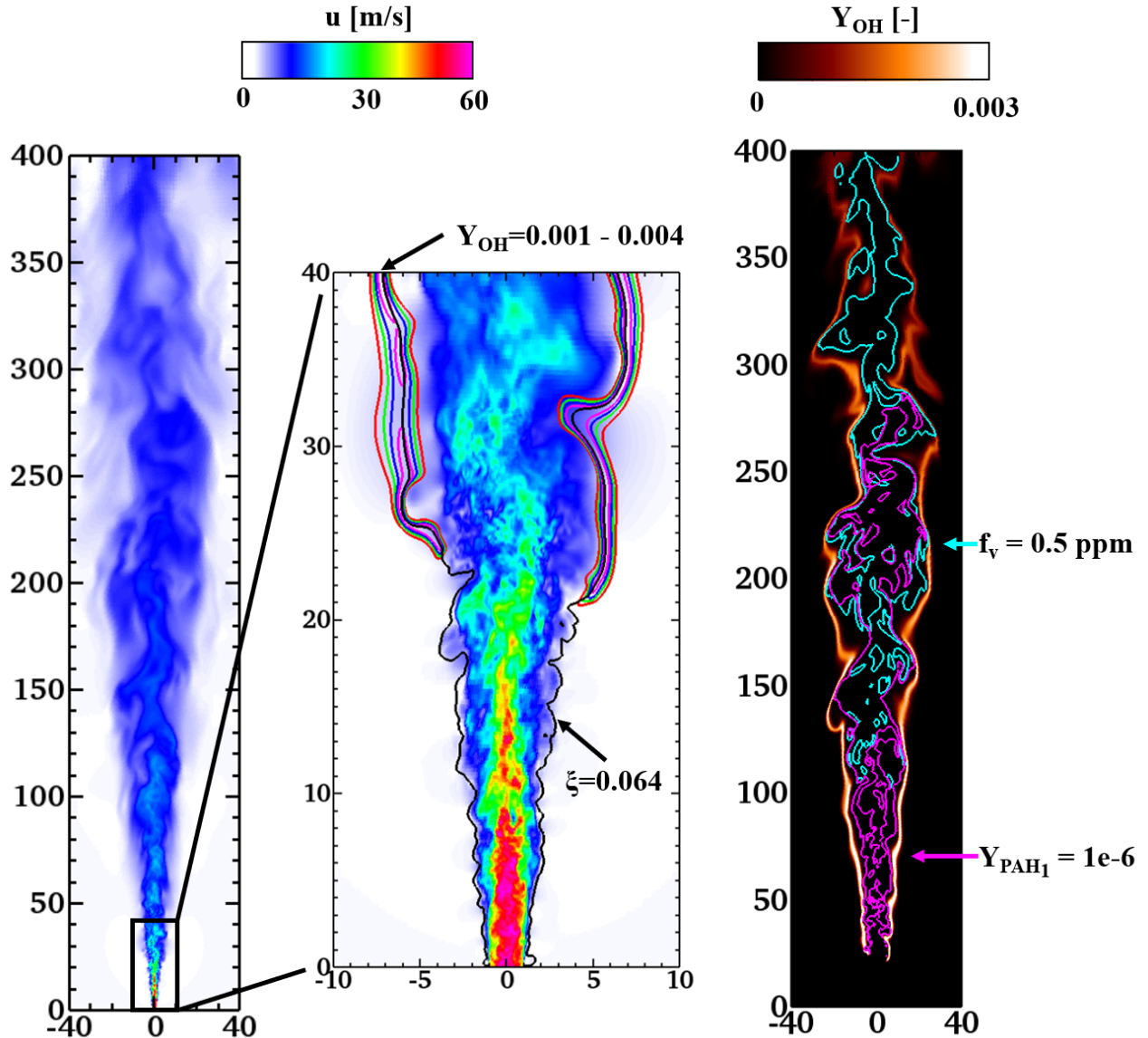


Abbildung 6.2.1: Instantane LES-Ergebnisse. Links: Axialgeschwindigkeit. Mitte: Detailansicht der Axialgeschwindigkeit im Bereich der Brennstoffzufuhr und der Flammenstabilisierung mit Isolinien des stöchiometrischen Mischungsbruchs und mehrerer OH-Massenbrüche (0,001, 0,002, 0,003, 0,004). Rechts: OH-Massenbruch mit Isolinien von Y_{PAH1} und f_v . Die Dimensionen sind in mm.

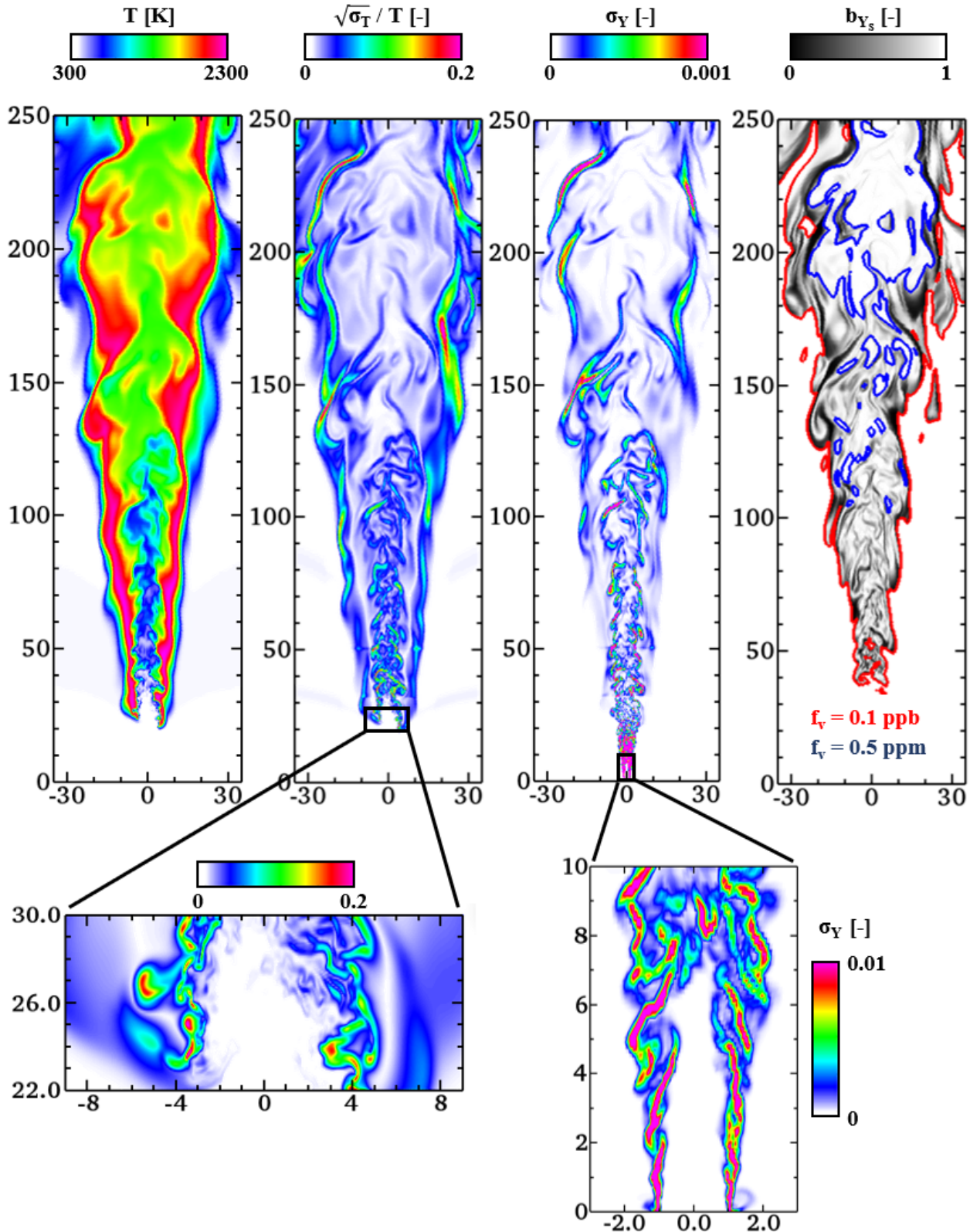


Abbildung 6.2.2: Instantane LES-Ergebnisse der Temperatur, der Feinstrukturgrößen $\sqrt{\sigma_T}/T$ und σ_Y sowie der Stärke der Rußmode b_{Y_s} . Im letzteren Fall sind zusätzlich f_v -Isolinien dargestellt. Die Dimensionen sind in mm.

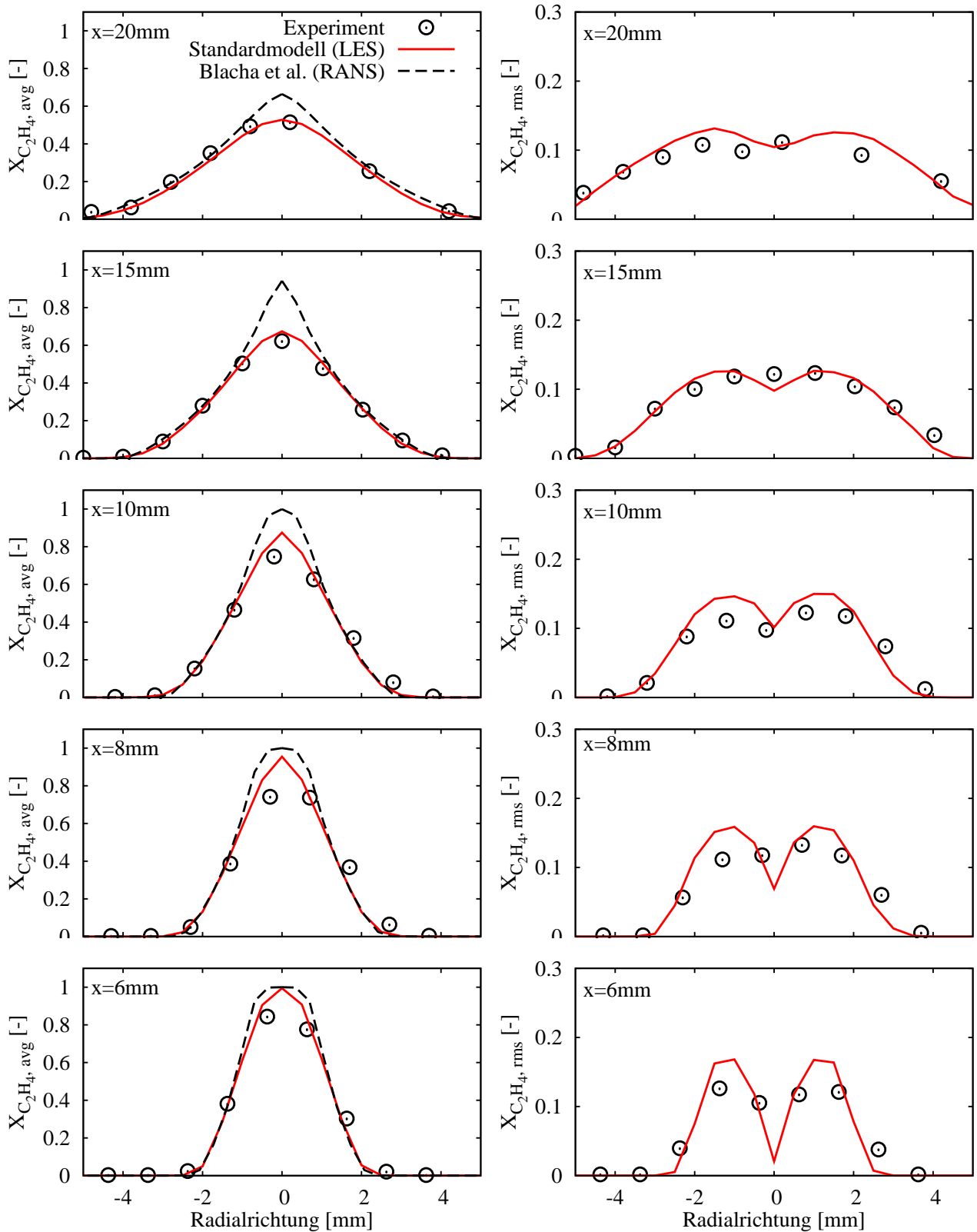


Abbildung 6.3.1: Radialprofile des C_2H_4 -Molenbruchs in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. Linke Spalte: Zeitlich-gemittelte Werte. Rechte Spalte: Standardabweichungen. Die Symbole repräsentieren Messwerte von Köhler et al. [155] und die Linien Simulationsergebnisse. Das Standardmodell wird mit einer RANS-Rechnung [155] verglichen.

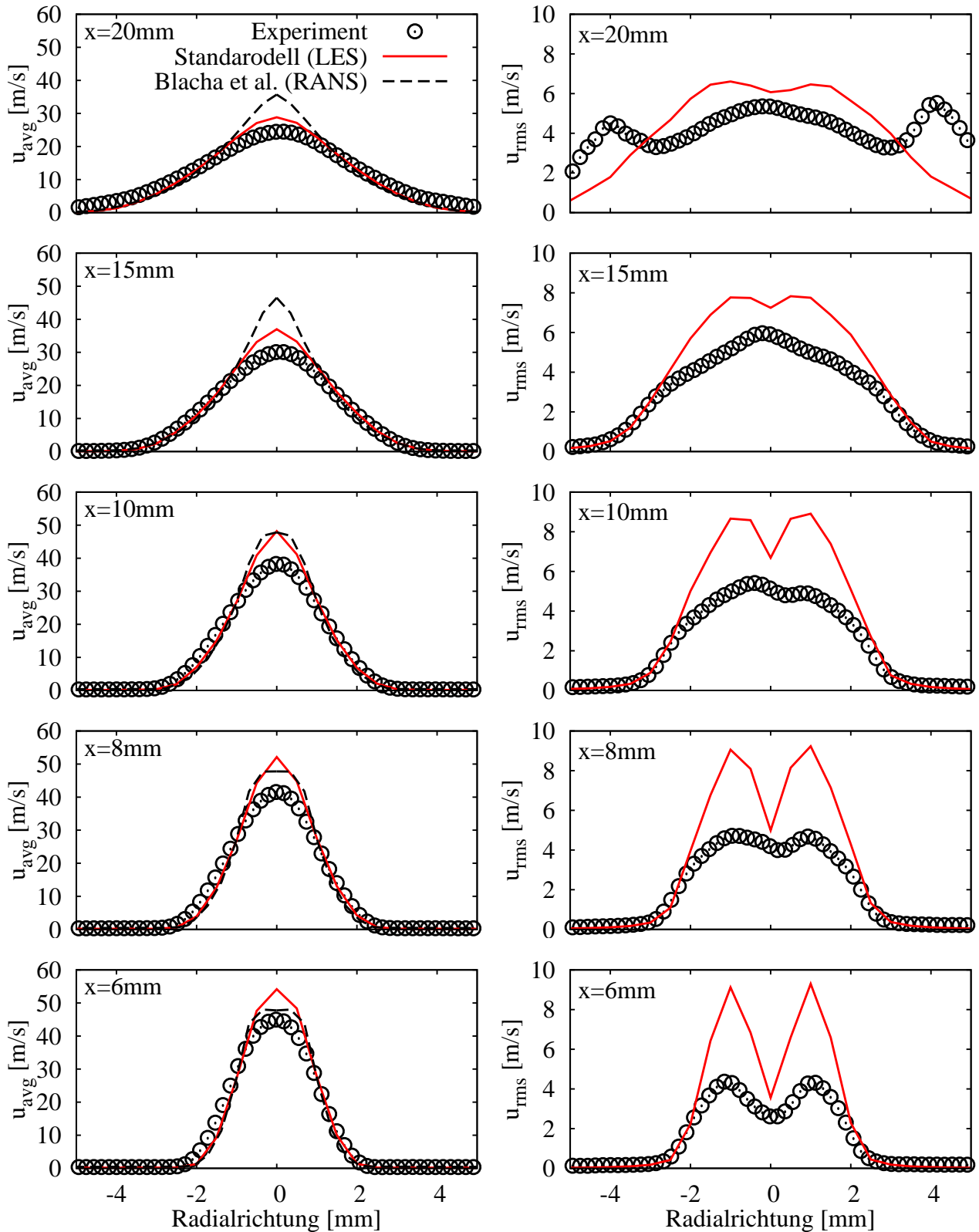


Abbildung 6.3.2: Radialprofile der Axialgeschwindigkeit in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. Linke Spalte: Zeitlich-gemittelte Werte. Rechte Spalte: Standardabweichungen. Die Symbole repräsentieren Messwerte von Köhler et al. [155] und die Linien Simulationsergebnisse. Das Standardmodell wird mit einer RANS-Rechnung [155] verglichen.

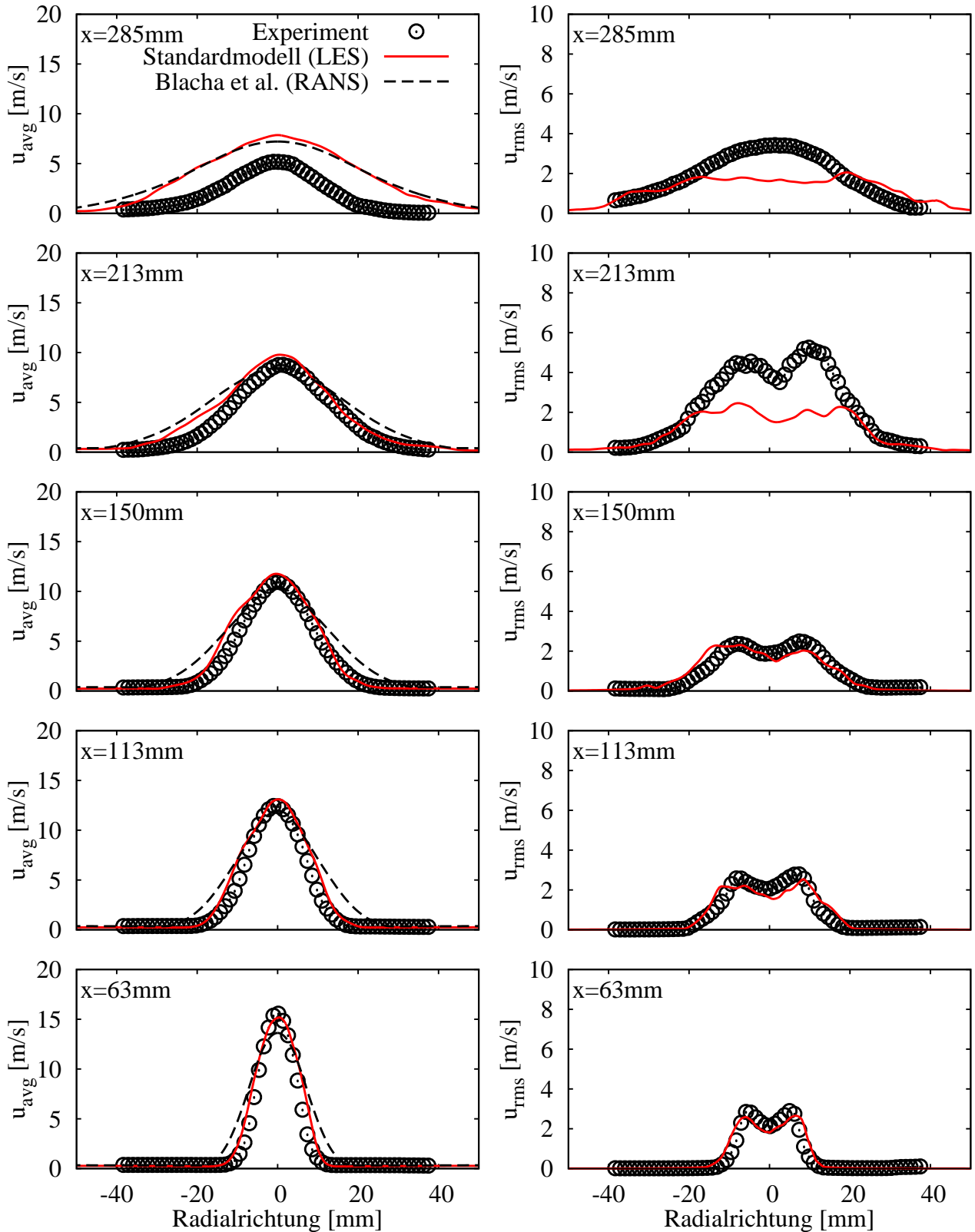


Abbildung 6.3.3: Radialprofile der Axialgeschwindigkeit in unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. Linke Spalte: Zeitlich-gemittelte Werte. Rechte Spalte: Standardabweichungen. Die Symbole repräsentieren Messwerte von Köhler et al. [155] (aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jeder zweite Messpunkt dargestellt) und die Linien Simulationsergebnisse. Das Standardmodell wird mit einer RANS-Rechnung [155] verglichen.

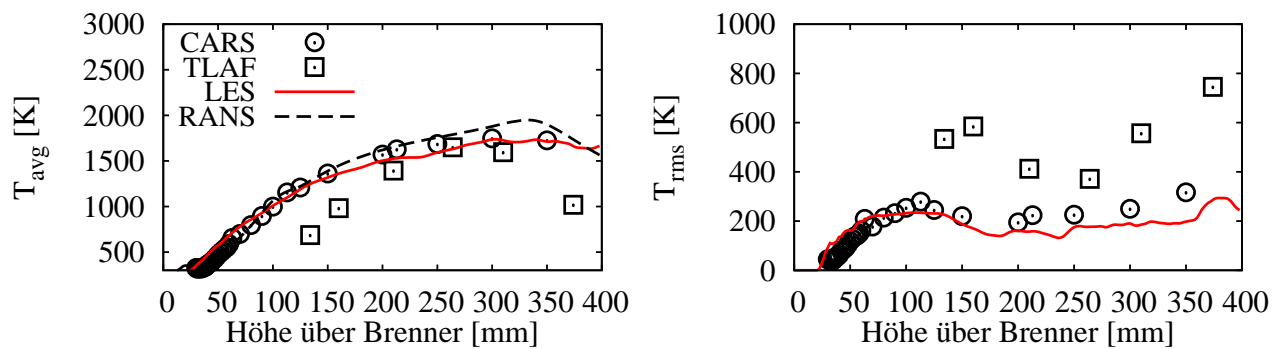


Abbildung 6.3.4: Axialprofile der Temperatur. Links: Zeitlicher Mittelwert. Rechts: Standardabweichung. Die Linien repräsentieren LES und RANS-Ergebnisse [155] und die Symbole Messwerte von Köhler et al. [155] (CARS) und Gu et al. [112] (TLAF).

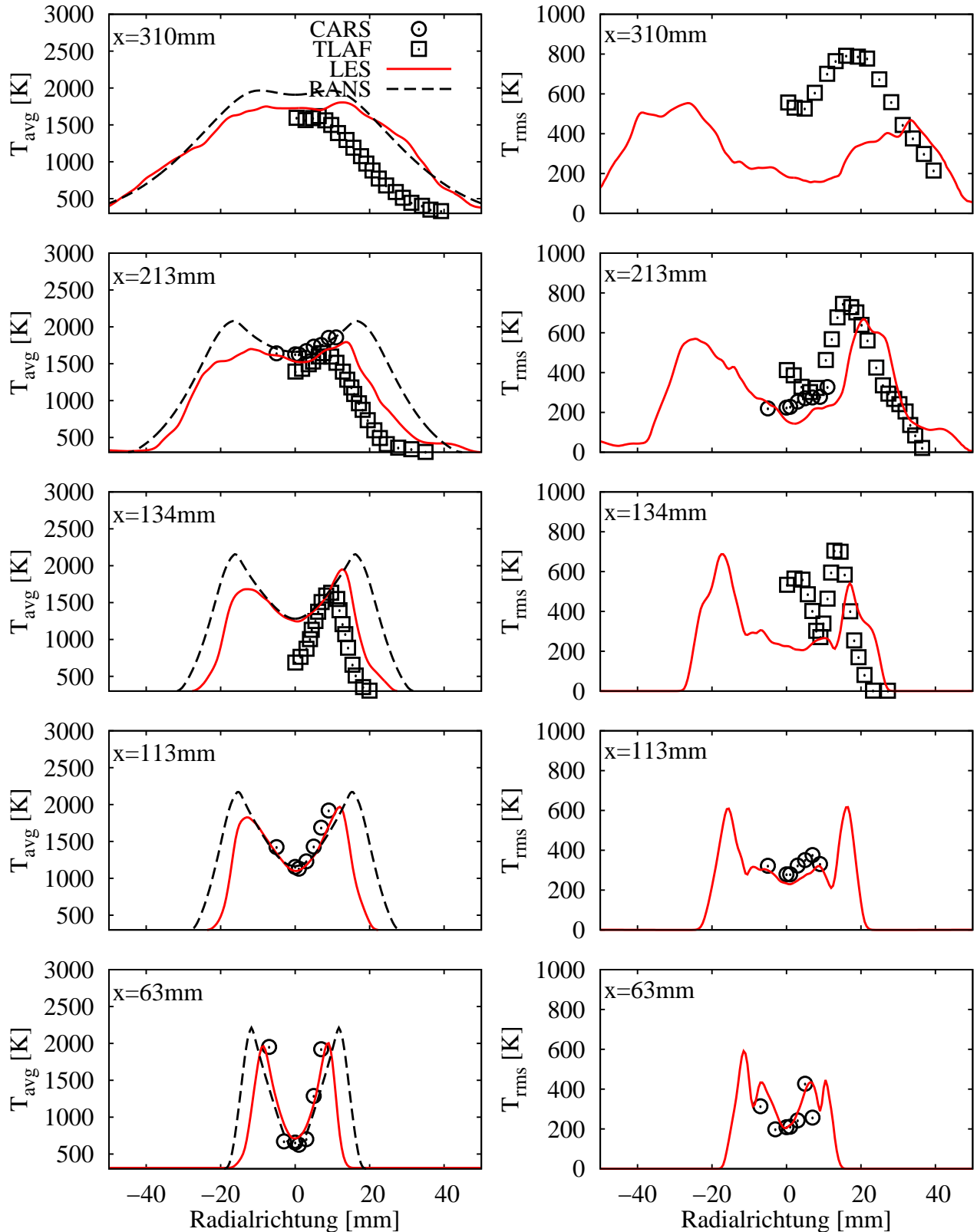


Abbildung 6.3.5: Radialprofile der Temperatur an unterschiedlichen Positionen. Links: zeitlicher Mittelwert. Rechts: Standardabweichung. Die Linien repräsentieren LES und RANS-Ergebnisse [155] und die Symbole Messwerte von Köhler et al. [155] (CARS) und Gu et al. [112] (TLAF). Bei TLAF sind die Symbole kein Maß für die räumliche Auflösung der Messungen.

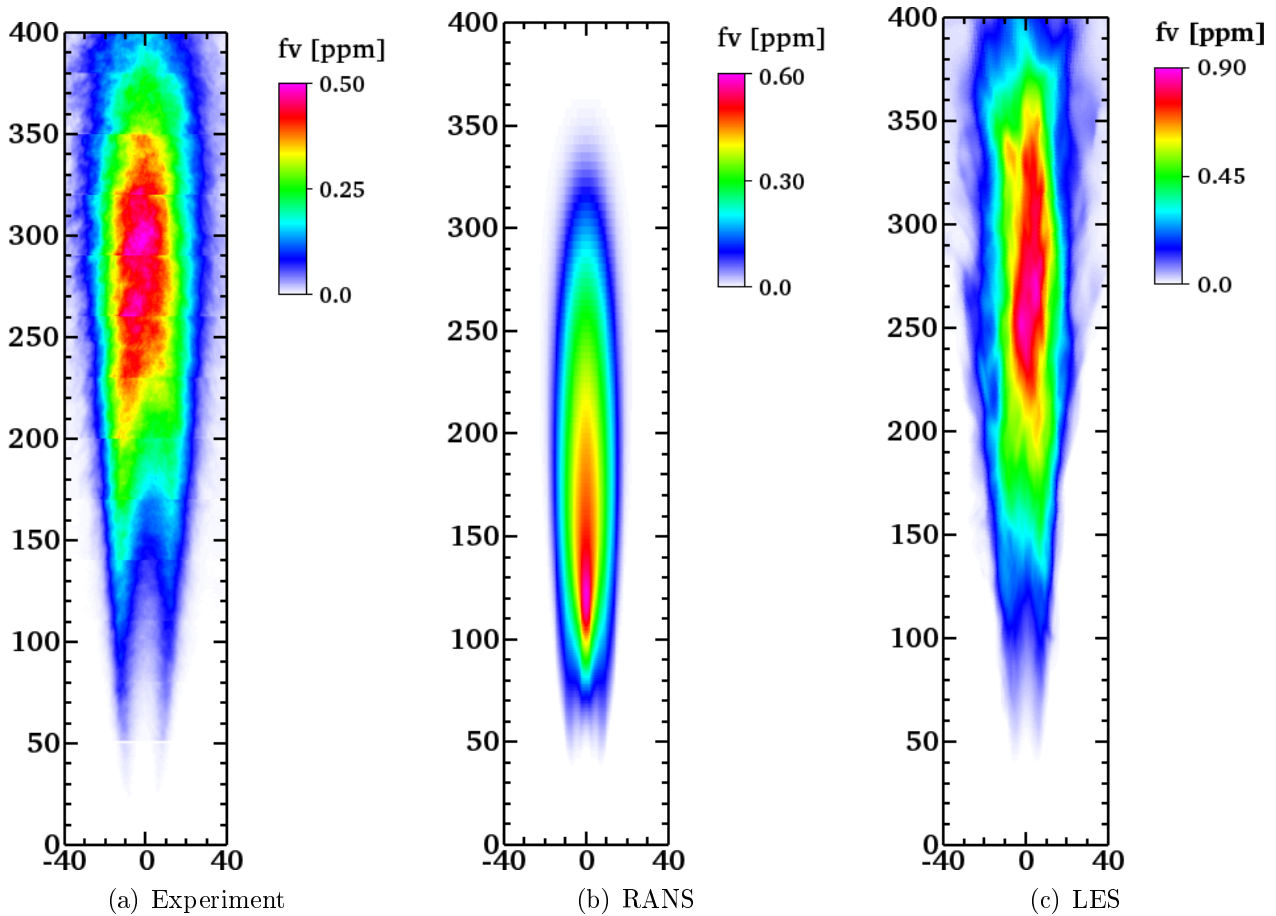


Abbildung 6.4.1: Gemessene und berechnete, zeitlich-gemittelte Rußverteilungen. Links: Experiment [155]. Mitte: RANS [155]. Rechts: LES.

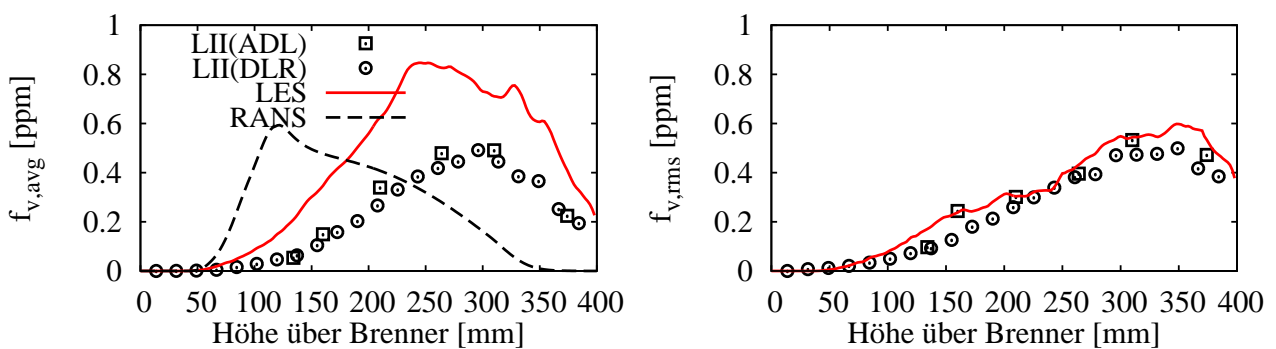


Abbildung 6.4.2: Axialprofile des Rußvolumenbruchs. Links: zeitlicher Mittelwert. Rechts: Standardabweichung. Die Linien repräsentieren LES und RANS-Ergebnisse [155] und die Symbole Messwerte von Gu et al. [112] (LII(ADL)) und Köhler et al. [155] (LII(DLR)). Bei LII(DLR) ist jeder hundertste Messpunkt dargestellt.

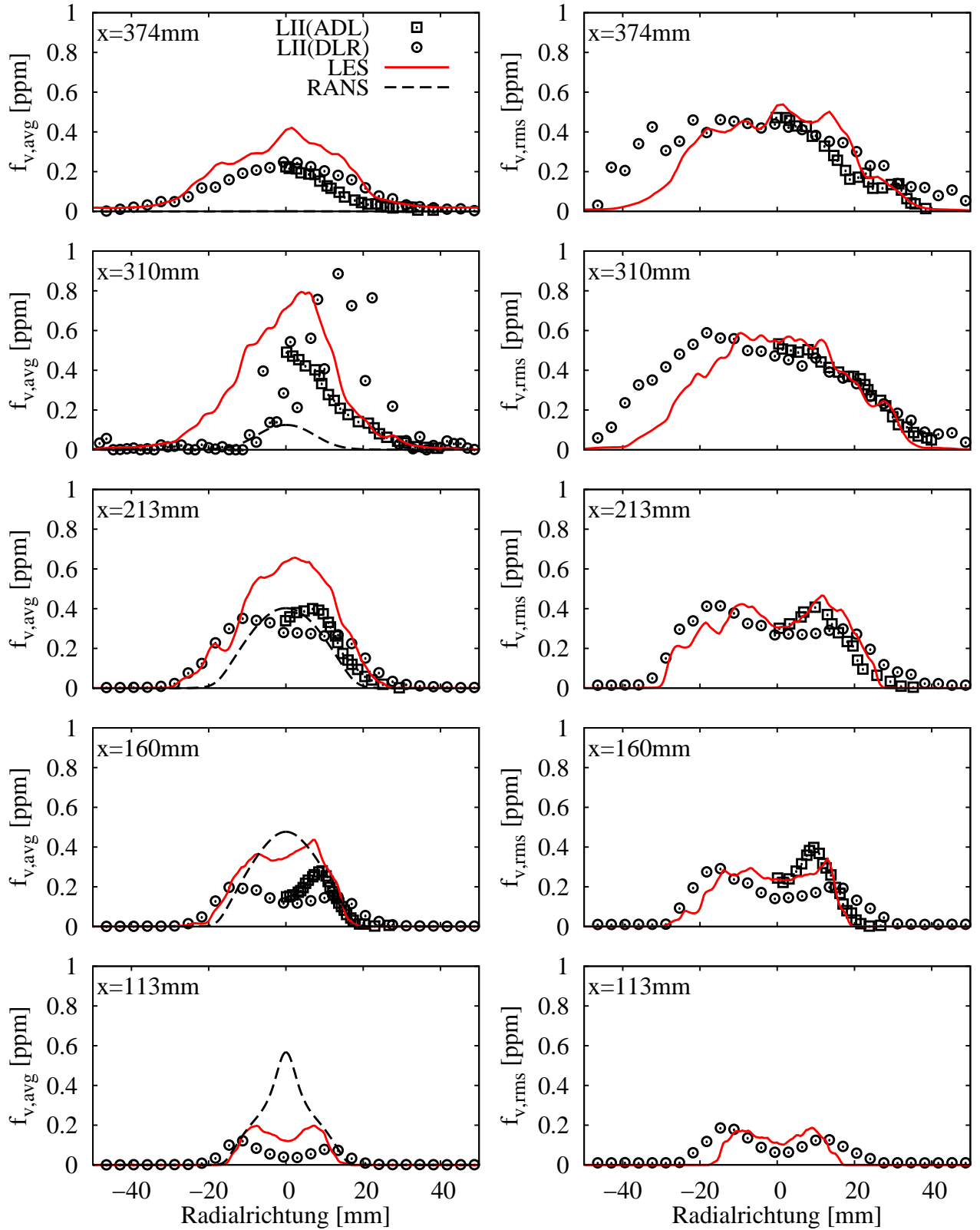


Abbildung 6.4.3: Radialprofile des Rußvolumenbruchs an unterschiedlichen Positionen. Linke Spalte: zeitlicher Mittelwert. Rechte Spalte: Standardabweichung. Die Linien repräsentieren LES und RANS-Ergebnisse [155] und die Symbole Messwerte von Gu et al. [112] (LII(ADL)) und Köhler et al. [155] (LII(DLR)). Bei LII(DLR) ist jeder zwanzigste Messpunkt dargestellt und bei LII(ADL) sind die Symbole kein Maß für die räumliche Auflösung.

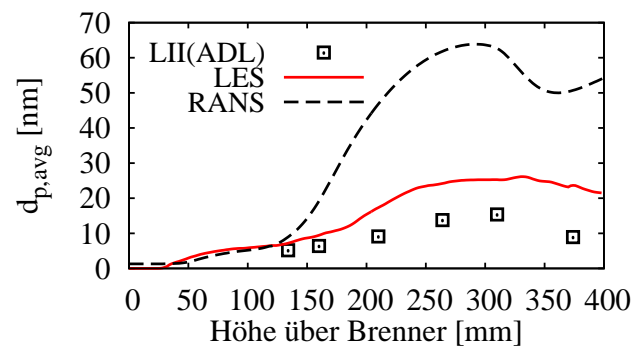


Abbildung 6.4.4: Axialprofile des mittleren Teilchendurchmessers. Die Linien repräsentieren LES und RANS-Ergebnisse [155] und die Symbole Messwerte [112].

7 Modellbrennkammer

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, ist ein Ziel der vorliegenden Arbeit die Berechnung der Rußverteilung in einer gut charakterisierten Modellbrennkammer [94, 95, 96, 97], welche die in einer realen Brennkammer auftretenden Effekte in vereinfachter Weise nachbildet. Die Brennkammer wurde vom ISF-Workshop als Validierungstestfall empfohlen und wurde bereits in mehreren Studien numerisch untersucht. Koo et al. [157] führten LES einer Vorgängerversion [99] der Modellbrennkammer durch. Es wurden ein RFPV-Verbrennungsmodell (*radiation/flamelet progress variable*) [126, 192] sowie ein HMOM-Rußmodell (*hybrid method of moments*) [188] verwendet und damit wurden vielversprechende LES-Ergebnisse erzielt. Mit einem ähnlichen Ansatz zeigte sich in der Arbeit von Wick et al. [281] eine gute Übereinstimmung zu gemessenen Geschwindigkeiten und Temperaturen. Qualitativ lag auch eine gute Übereinstimmung zu Rußmessungen vor, jedoch war der maximale Rußvolumenbruch in der Simulation um etwa zwei Größenordnungen höher als im Experiment [94]. Als mögliche Gründe für diese signifikanten Unterschiede wurden das Rußmodell oder die Verwendung von Flamelettabellen für nicht vorgemischte Verbrennung genannt. Dupoirieux et al. [60] führten LES der Modellbrennkammer mit einem ATF-Verbrennungsmodell (*artificially thickened flame*) [38] und einem Zweigleichungsrußmodell [165] durch und es zeigte sich eine gute quantitative Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Franzelli et al. [83] verwendeten einen ähnlichen Modellierungsansatz und verglichen vollständig tabellierte Chemie [272] mit einem hybriden Modell [163], bei dem einige Komponenten transportiert werden, um den thermo-chemischen Zustand zu parametrisieren. Die LES-Ergebnisse waren vielversprechend, jedoch unterschied sich der maximale Rußvolumenbruch zwischen den beiden Verbrennungsmodellen um etwa eine Größenordnung, was eine hohe Sensitivität der berechneten Rußverteilung bezüglich des Verbrennungsmodells andeutet. Dies kann mit den komplexen Verbrennungsbedingungen in Verbindung gebracht werden. Insbesondere stellen partielle Vormischung, Mischung von verbranntem und unverbranntem Gas in den Rückströmgebieten und der Verbrauch von Rußvorläufern eine sehr große Herausforderung für Modelle mit tabellierten Chemie dar, da deren thermo-chemische Mannigfaltigkeit durch *a priori* generierte Tabellen limitiert ist [214].

Eine genauere Beschreibung der Verbrennung lässt sich durch Finite-Raten-Chemie Modelle erzielen, bei denen eine Lösung detaillierter Reaktionsmechanismen während der Simulation erfolgt. Dadurch wird außerdem eine volle Kopplung zwischen Ruß und dem thermochemischen Zustand der Gasphase ermöglicht. Vorherige Arbeiten [69, 70] demonstrierten die Anwendbarkeit von FRC für den vorliegenden Fall. Dort wurde zunächst der Unterschied von URANS und LES untersucht, wobei sich mit der LES eine im Vergleich zur URANS qualitativ bessere Übereinstimmung zu Rußmessungen [94] erzielen ließ. Jedoch war der maximale f_v -Wert in der LES etwa eine Größenordnung höher als im Experiment. Eine Quelltermanalyse zeigte, dass der Anteil der Rußnukleation am gesamten Rußwachstumsterm im Vergleich zu Literaturwerten [11, 65, 67, 142, 284] und den Ergebnissen in Kapitel 5 sehr hoch war. Das wurde als ein Indiz dafür gewertet, dass Fehler durch die irreversible PAH-Chemie [20, 54] zu den zu hohen Rußwerten führten. Um diese These zu stützen, wird die Modellbrennkammer in der vorliegenden Arbeit mit dem Standardmodell berechnet. Dessen reversible PAH-Chemie ermöglicht insbesondere bei starker partieller Vormischung eine deutlich bessere Vorhersage der Rußmorphologie (siehe Kapitel 5). Um in der Lage zu sein, Aussagen über die Allgemeingültigkeit des Modells zu treffen, wurden drei Betriebspunkte untersucht, bei denen global und lokal unterschiedliche Äquivalenzverhältnisse vorliegen.

7.1 Versuchsaufbau

Der Brennkammeraufbau ist in Abb. 7.1.1 dargestellt. Durch eine zentrale Düse (Durchmesser 12,3 mm) und eine Ringdüse (innerer Durchmesser 14,4 mm, äußerer Durchmesser 19,8 mm) werden der Brennkammer zwei gleichsinnig verdrehte Luftströme zugeführt. Zwischen diesen Luftströmen wird gasförmiger Brennstoff (Ethylen) durch 60 rechteckige Kanäle (Querschnitt $0,5 \times 0,4 \text{ mm}^2$) eingebracht. Außerdem besteht die Möglichkeit, Sekundärluft durch vier Kanäle (Durchmesser 5 mm) in einer Höhe von 80 mm über der Brennerstirnplatte einzudüsen (siehe Abb. 7.1.1(a)). Die Brennkammer ist 120 mm hoch und hat einen quadratischen Querschnitt ($68 \times 68 \text{ mm}^2$) mit abgerundeten Ecken. An den Seitenflächen der Brennkammer sind vier Quarzglasscheiben (Höhe 127 mm, Breite 59 mm) angebracht, um einen optischen Zugang zu ermöglichen. Im Rahmen von ersten experimentellen Untersuchungen [94] wurden basierend auf einem Referenzbetriebspunkt (BP 5 in Tabelle 7.1) Parametervariationen durchgeführt, um den Einfluss von Parametern wie Druck und Stöchiometrie auf die Rußverteilung zu untersuchen. Neben BP 5 wurden in dieser Arbeit zwei weitere Betriebspunkte berechnet (siehe Tabelle 7.1). Die lokalen Äquivalenzverhältnisse die-

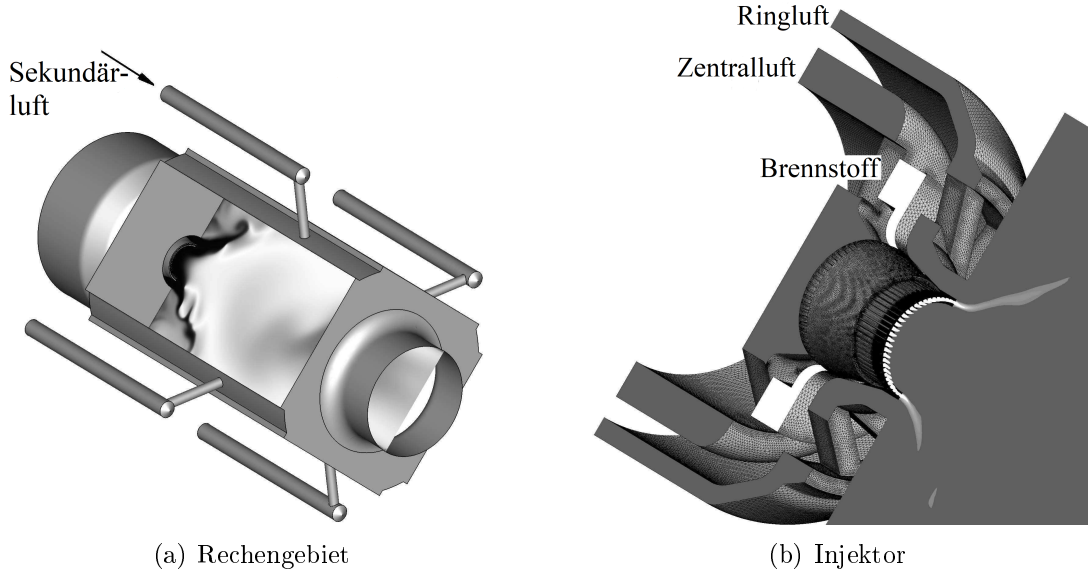


Abbildung 7.1.1: Die Modellbrennkammer. a) Rechengebiet mit berechneter Temperaturverteilung. b) Detailansicht des Injektors mit berechnetem C_2H_4 -Massenbruch.

ser Betriebspunkte wurden gemäß

$$\phi = \frac{\xi}{1 - \xi} \frac{1 - \xi_{\text{st}}}{\xi_{\text{st}}} \quad (7.1)$$

berechnet ($\xi_{\text{st}} = 0,064$ ist der stöchiometrische Mischungsbruch von C_2H_4) und sind in Abbildung 7.1.2 dargestellt. Bei BP 4 wurde die Sekundärluftzufuhr deaktiviert wodurch sich mit $\phi_g = 1,2$ im Gegensatz zu BP 5 ein globaler Brennstoffüberschuss einstellt. Der Vergleich von BP 4 und BP 5 in Abbildung 7.1.2 zeigt, dass die Sekundärluft aufgrund des ausgeprägten inneren Rückströmgebiets (IRZ) einen dominanten Einfluss auf die Stöchiometrie der Primärzone hat. Bei BP 9 wurde der Brennstoffmassenstrom erhöht wodurch das Äquivalenzverhältnis in der Primärzone auf $\phi_p = 1,4$ steigt. Insgesamt liegt bei BP 9 ein stöchiometrisches Brennstoffluftgemisch vor ($\phi_g = 1,0$). Von BP 4 und BP 5 werden zusätzlich inerte Strömungsfelder numerisch untersucht. Durch den Einsatz verschiedener Lasermesstechniken stehen umfangreiche Validierungsdaten zur Verfügung: Geschwindigkeitskomponenten wurden mit Stereo-PIV (particle image velocimetry), die Temperatur mit SV-CARS (shifted vibrational coherent anti-Stokes Raman scattering) und der Rußvolumenbruch mit LII (laser-induced incandescence) gemessen. Durch PLIF-Messungen stehen ferner qualitative Informationen über die OH- und die PAH-Verteilung zur Verfügung. Während für BP 5 eine detaillierte experimentelle Untersuchung erfolgte, wurden bei den anderen Betriebspunkten häufig nur ausgewählte Messtechniken verwendet.

Tabelle 7.1: Randbedingungen der simulierten Betriebspunkte. Alle 3 Fälle wurden mit $p = 3$ bar betrieben. Die Einströmtemperaturen von Brennstoff und Luft betragen 297 und 293 K. Die Abkürzungen bedeuten: ZL = Zentralluft, RL = Ringluft, SL = Sekundärluft

BP-Nr.	ϕ_p	ϕ_g	P_g [kW]	$\dot{m}_{C_2H_4}$ [g/s]	\dot{m}_{ZL} [g/s]	\dot{m}_{RL} [g/s]	\dot{m}_{SL} [g/s]
BP 4	1,2	1,2	32,2	0,82	3,03	7,08	0
BP 5	1,2	0,86	38,6	0,82	3,03	7,08	4,04
BP 9	1,4	1,0	45,1	0,96	3,03	7,08	4,04

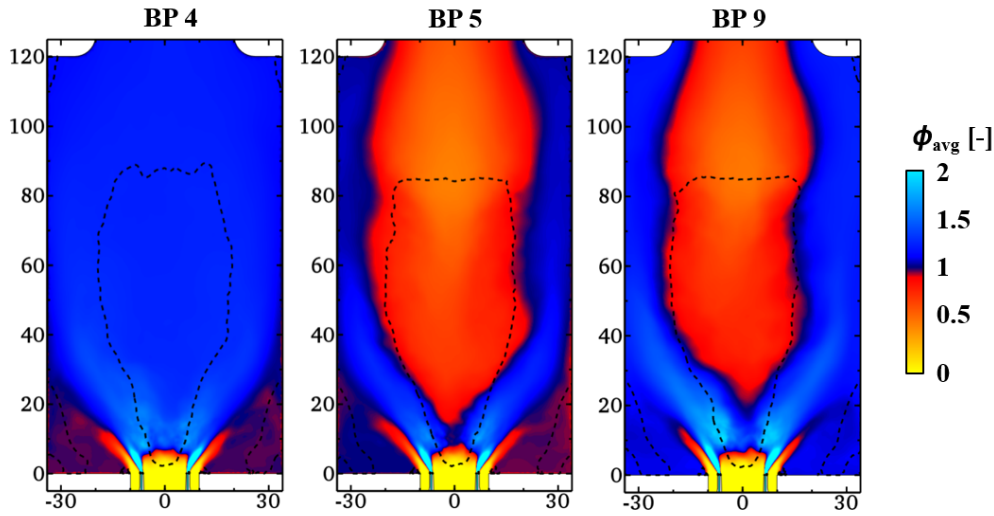


Abbildung 7.1.2: Berechnete, zeitlich-gemittelte Äquivalenzverhältnisse bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Die gestrichelte Linie repräsentiert $u_{avg} = 0$ m/s und die Dimensionen sind in mm.

7.2 Numerisches Modell

Das in Abbildung 7.1.1 dargestellte 3D-Rechengebiet wurde durch ein unstrukturiertes Gitter bestehend aus 7,0 Millionen Punkten bzw. 38,4 Millionen Tetraedern diskretisiert. Wie bei der LES der abgehobenen Strahlflamme (siehe Kapitel 6) wurde ein Zeitschritt von $0,5 \mu s$ gewählt. Die Mittelungszeit beträgt bei allen Rechnungen mindestens 60 ms. Das entspricht etwa 6 Durchflusszeiten L/\bar{u}_{in} , wobei L die Brennkammerlänge und \bar{u}_{in} eine mittlere Einströmgeschwindigkeit sind. Die Simulationen erfolgten parallel auf 768 Kernen (Intel Xeon E5-2680 v3 Haswell CPUs mit einer Taktrate von 2,5 GHz) und für eine Mittelungszeit von 60 ms waren etwa $6,6 \times 10^5$ CPU-Stunden (core hours) erforderlich.

Die Einströmränder befinden sich stromauf der Drallerzeuger und um Wärmeverluste zu berücksichtigen, wurden isotherme Wände angenommen. Die Wandtemperaturen wurden basierend auf Thermoelementmessungen geschätzt und betragen 350 K an den Drallerzeuger-

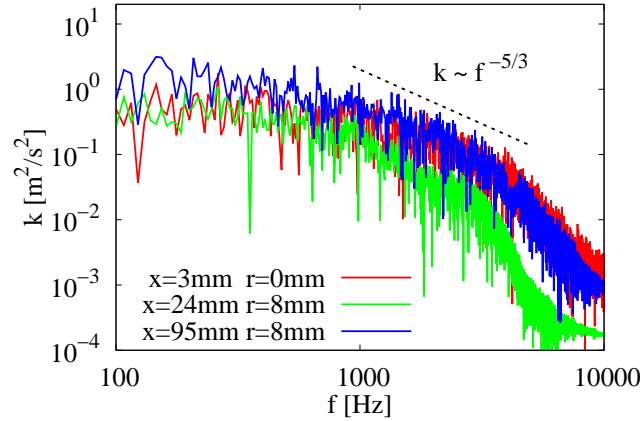


Abbildung 7.2.1: Berechnete Spektren der turbulenten kinetischen Energie einer LES von BP 5 (inerte Strömung) an unterschiedlichen Positionen.

wänden, 600 bis 700 K an den Brennkammerwänden und 900 K an den Fenstern. Ein besonderes Augenmerk lag auf einer guten räumlichen Auflösung im Bereich der Gemischbildung. Dazu wurden die einzelnen Brennstoffkanäle aufgelöst und das Gitter dort stark verfeinert ($\Delta x = \sqrt[3]{V_{\text{cell}}} \approx 0,05$ mm, siehe Abbildung 7.1.1(b)). Die Gitterweite beträgt 0,25 mm im Bereich der Flammenstabilisierung, 0,5 mm im Großteil der Brennkammer und 1,0 mm im Bereich des Auslasskanals. Dadurch sind die OH-Schicht im Bereich der Flammenstabilisierung durch 4 bis 8 Punkte und Rußfilamente durch mehr als 5 Punkte aufgelöst. Das Viskositätsverhältnis μ_t/μ weist Werte der Ordnung $\mathcal{O}(0)$ bis $\mathcal{O}(1)$ auf, was auf eine gute Auflösung der turbulenten Strömung durch das LES-Gitter hindeutet; außerdem sind die Bedingungen $r_{\text{tke}} > 0,8$ und $r_T > 0,8$ in der Brennkammer erfüllt. Aus den berechneten Spektren der turbulenten kinetischen Energie in Abb. 7.2.1 geht hervor, dass an unterschiedlichen Positionen im Rechenggebiet der Inertialbereich des turbulenten Spektrums aufgelöst wird.

Wie bei der in Kapitel 6 behandelten turbulenten Strahlflamme erfolgt die Modellierung der Feinstrukturspannungen mit dem WALE-Modell [200]. Dieses Modell ist zwar in der Lage, bei entsprechend feinem Gitter, turbulente Grenzschichten korrekt aufzulösen¹, jedoch war es in dieser Arbeit wie in anderen Brennkammersimulationen [232] nicht möglich, eine derart feine Wandauflösung zu erreichen. Diese Vereinfachung ist hier jedoch zulässig, da der Großteil der turbulenten Fluktuationen durch (gut aufgelöste) Geschwindigkeitsgradienten im Innern der Brennkammer erzeugt wird und die Gitterauflösung in Wandnähe daher in der Regel keinen dominanten Einfluss auf die Strömung im Innern der Brennkammer hat [232].

¹Bei einer wandauflösenden LES muss für den dimensionslosen Wandabstand der wandnächsten Zelle $y^+ \leq 1$ gelten.

7.3 Strömungsfeld

Abbildung 7.3.1 zeigt eine Stromliniendarstellung einer repräsentativen, momentanen LES-Lösung der inerten Referenzströmung (BP 5). Charakteristische Merkmale der turbulenten Drallströmung sind das innere und das äußere Rückströmgebiet (IRZ und ORZ), welche durch Rezirkulation von heißem Gas zur Flammenstabilisierung beitragen [260]. Die Überlagerung von Stromlinien und einer Isobarenfläche in der Detailansicht auf der rechten Seite von Abb. 7.3.1 zeigt eine dreidimensionale helikale Wirbelstruktur (*precessing vortex core*, PVC), welche sowohl in den PIV-Messungen [26, 95] als auch in der vorliegenden LES detektiert wurde. PVCs sind hydrodynamische Instabilitäten die häufig in turbulenten Drallflammen auftreten [261, 263] und die Mischung von Brennstoff und Luft und somit auch die Rußbildung beeinflussen können [69, 260]. Zur Quantifizierung der PVC-Dynamik sind in Abbildung 7.3.2 Spektren der Axialgeschwindigkeit dargestellt. Das linke Diagramm zeigt Spektren in der Nähe des PVCs (Punkt M in Abb. 7.3.1), und im rechten Diagramm wurde zum Vergleich ein Punkt auf der Brennerachse ausgewertet. Während das Vergleichsspektrum keine dominanten Moden aufweist, liegt in Punkt M bei allen Betriebsbedingungen eine ausgeprägte Geschwindigkeitsamplitude mit einer Frequenz im Bereich von $390 \text{ Hz} < f < 430 \text{ Hz}$ vor. Das entspricht in sehr guter Übereinstimmung zu Messungen von Boxx et al. [26] der Umlauffrequenz des PVCs. Die Geschwindigkeitsamplituden bei höheren Frequenzen deuten an, dass das Signal nicht perfekt sinusförmig ist, sondern aus mehreren überlagerten Schwingungen besteht. Abbildung 7.3.3 zeigt zeitlich-gemittelte Axialgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. In der oberen Reihe sind LES-Ergebnisse und in der unteren Reihe PIV-Messwerte dargestellt. Durch Sekundärlufteindüsung ändert sich die Form der IRZ (visualisiert durch die $u_{\text{avg}} = 0 \text{ m/s}$ Isolinie) im Experiment von Y-förmig (BP 4 inert) zu ∇ -förmig (BP 5 inert). Während Simulation und Messung im letzteren Fall sehr gut übereinstimmen, ist die Y-Form der IRZ bei BP 4 in der LES nicht so stark ausgeprägt wie im Experiment. Die Radialprofile in Abbildung 7.3.4 legen jedoch nahe, dass in diesem Bereich dennoch nur geringe Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Axialgeschwindigkeiten vorliegen.

Im reaktiven Fall hat das Strömungsfeld eine ähnliche Form aber aufgrund der geringeren Dichte des Fluids liegen höhere Strömungsgeschwindigkeiten als im inerten Fall vor. Bei den Messwerten ist der im Vergleich zur inerten Strömung stark aufgeweitete Kegel im Nahfeld der Primärluftzufuhr auffällig (siehe Abb. 7.3.3 rechts unten). Dieser ist, wie später anhand von Radialprofilen (vgl. Abb. 7.3.7) gezeigt wird, teilweise auf die Grenzen der PIV-SoC Auswertungstechnik zurückzuführen. Aufgrund des räumlich begrenzten optischen Zugangs wird die äußere Rezirkulationszone im Experiment nur teilweise aufgelöst.

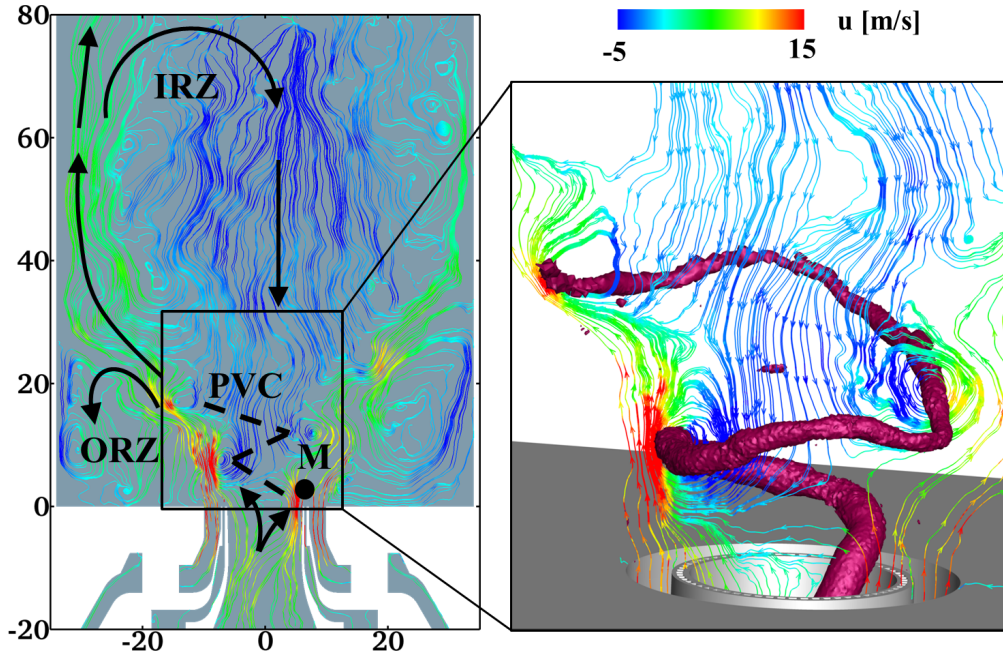


Abbildung 7.3.1: Stromliniendarstellung eines berechneten inerten Strömungsfelds (BP 5). In der Detailansicht rechts ist zusätzlich eine Isobarenfläche bei $p = p_{\text{ref}} - 600$ Pa dargestellt. Am Punkt M ($x = 3$ mm und $r = 4$ mm) werden im Folgenden Geschwindigkeitsspektren ausgewertet. Die Dimensionen sind in mm.

In den Abbildungen 7.3.4 bis 7.3.6 sind Radialprofile der Geschwindigkeitskomponenten u , v und w an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner bei verschiedenen inerten Betriebsbedingungen dargestellt. Die LES-Ergebnisse werden mit Messungen von Geigle et al. [95] verglichen. Die geschlossenen Symbole dienen hier und im Folgenden der Übersichtlichkeit und sind kein Maß für die räumliche Auflösung der LES. Wie bereits aus den Falschfarbendarstellungen in Abb. 7.3.3 hervorging, ist die Strömung im Nahfeld der Primärluftzuführung durch ausgeprägte Geschwindigkeitsextrema und hohe Standardabweichungen (rms, *root mean square*) charakterisiert. Aufgrund der im Vergleich zur Simulation groben räumlichen Auflösung des PIV-Systems ($1,7 \times 1,7$ mm² [95]) konnten die rms-Spitzen bei $x = 3$ mm in den Scherschichten zwischen Brennstoffzufuhr sowie innerer und äußerer Primärluftzufuhr im Experiment nicht aufgelöst werden. Weiter stromab ($x = 45$ mm und $x = 95$ mm) sind die Axial- und Umfangsgeschwindigkeiten gleichförmiger über dem Querschnitt verteilt und im zeitlichen Mittel treten dort nur verschwindend kleine Radialgeschwindigkeiten auf. Die Sekundärluftzuführung führt bei $x = 95$ mm zu einer deutlichen Erhöhung der zeitlich-gemittelten Axialgeschwindigkeit sowie der Standardabweichung aller Geschwindigkeitskomponenten. Bei der inerten Strömung liegt sowohl bei den Mittelwerten als auch bei den Standardabweichungen aller Geschwindigkeitskomponenten eine sehr gute Übereinstim-

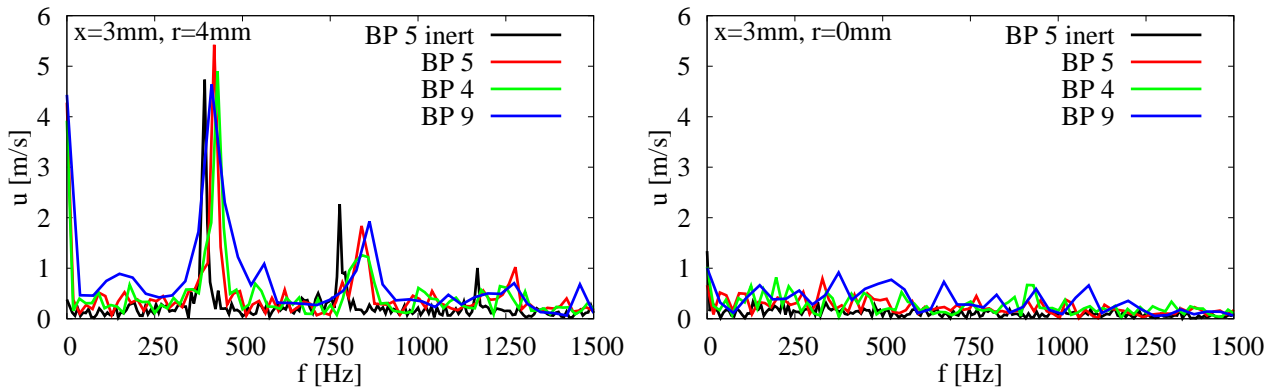


Abbildung 7.3.2: Spektren der berechneten Axialgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Links: Punkt M ($x = 3$ mm und $r = 4$ mm, vgl. Abb. 7.3.1). Rechts: Punkt auf der Brennerachse bei $x = 3$ mm.

mung zwischen Simulation und Experiment vor.

Bei der reaktiven Strömung zeigen die Profile in den Abbildungen 7.3.7 bis 7.3.9 qualitativ ähnliche Verläufe wie im inerten Fall, jedoch liegen insgesamt größere Unterschiede zwischen LES-Ergebnissen und Messwerten vor, da sowohl im Experiment als auch in der Simulation höhere Unsicherheiten vorliegen. Diese resultieren in der Simulation aus der Rückwirkung der Flamme über die Dichte auf das Geschwindigkeitsfeld. Im Experiment folgen die erhöhten Unsicherheiten zum Teil aus der breitbandigen Rußstrahlung, welche bei entsprechend langer Belichtungszeit zu einer Sättigung der Kamera führen kann, was eine nachträgliche Bildbearbeitung erfordert [95]. Um diese Problematik zu entschärfen, wurde das Signal bei den PIV-FoV Messungen durch einen Bandpassfilter mit einer Filterweite von 1 nm gefiltert. Da dieser schmalbandige Filter einen geringen Transmissionsgrad bei einem nicht senkrechten Strahlengang hat und da die Kameras so nah wie möglich an der Brennkammer angebracht werden mussten, um einen großen stereoskopischen Winkel zu erzielen, hat der optisch zugängliche Bereich bei PIV-FoV einen Durchmesser von lediglich 50 mm [95]. Bei PIV-SoC (*sum of correlation*) wurde ein Filter mit einer Filterweite von 11 nm verwendet, wodurch der gesamte optisch zugängliche Bereich der Brennkammer mit einer Messung erfasst werden konnte. Jedoch können mit der SoC-Auswertung nur zeitlich-gemittelte Geschwindigkeiten bestimmt werden. Da bei der Auswertung einige Punkte wegen Überbelichtung maskiert wurden, ist ferner von einer erhöhten Ungenauigkeit der PIV-SoC Daten auszugehen [95]. Da bei BP 4 nur vergleichbar ungenaue PIV-SoC Daten und bei BP 9 überhaupt keine PIV-Daten vorliegen, beschränkt sich die folgende Diskussion auf die Referenzflamme (BP 5).

Bei $x = 3$ mm und $x = 12$ mm weisen die PIV-SoC Daten im Vergleich zu PIV-FoV breitere Scherschichten und bei $x = 12$ mm außerdem höhere Geschwindigkeiten in der IRZ auf, was auf Unsicherheiten der PIV-SoC Daten hindeutet und die oben diskutierte stark aufgeweitete

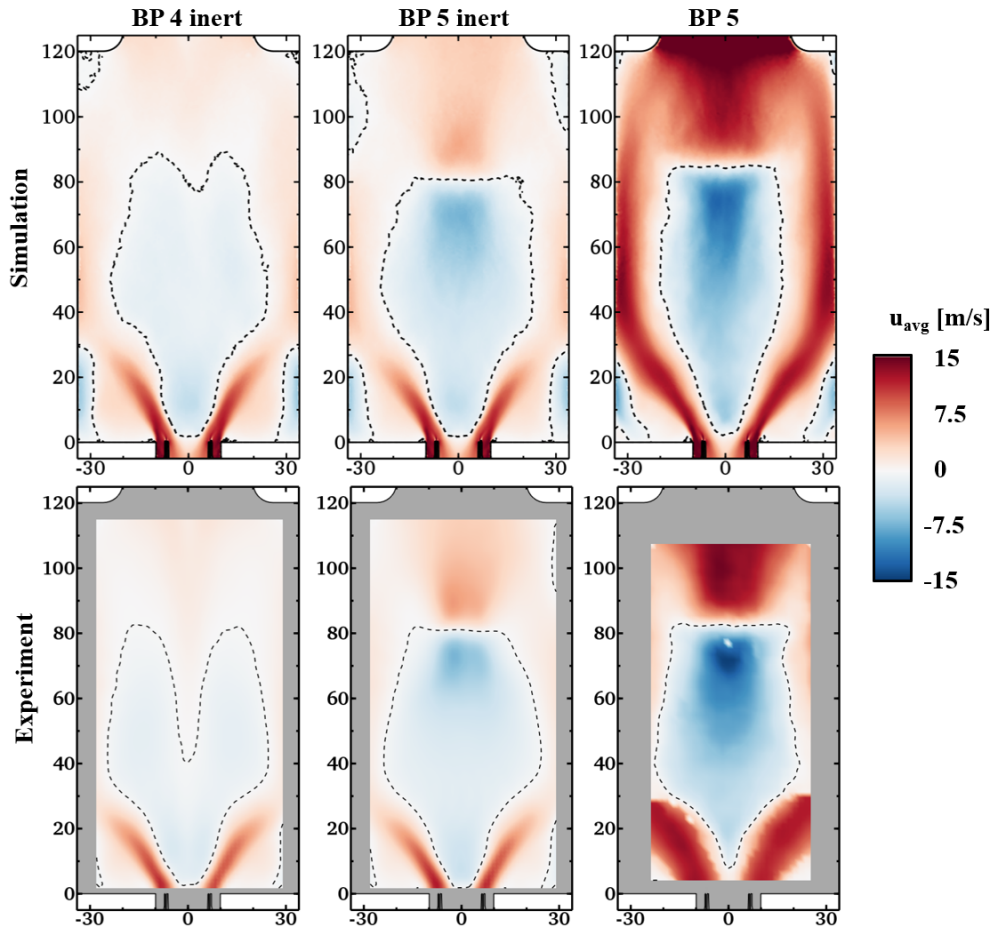


Abbildung 7.3.3: Gemessene [95] und berechnete zeitlich-gemittelte Axialgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Die gestrichelte Linie repräsentiert $u_{avg} = 0$ m/s und die Dimensionen sind in mm.

Zone hoher Axialgeschwindigkeiten erklärt (siehe Abbildung 7.3.3). An diesen Positionen sowie bei $x = 18$ mm und $x = 45$ mm liegt eine vergleichbar gute Übereinstimmung zwischen LES und den PIV-FoV Daten vor. Auf Höhe der Sekundärlufteindüsung ($x = 80$ mm) zeigen sich hingegen deutliche Unterschiede zwischen den zwischen PIV-FoV, PIV-SoC und den LES-Ergebnissen. Dies ist insbesondere der hohen Komplexität des Strömungsfelds geschuldet, welches hier durch vier aufeinander treffende und mit der Hauptströmung interagierende Sekundärluftstrahlen charakterisiert ist.

7.4 Flammenstruktur

Um einen ersten Eindruck der Flammenstruktur zu vermitteln, sind in Abbildung 7.4.1 berechnete Temperaturverteilungen dargestellt. Die Flamme ist durch die Interaktion mit turbulenten Strukturen stark verwinkelt. Die Spitzentemperaturen betragen etwa 2300 K und

treten in der Primärzone und in den Flammenflügeln außerhalb der IRZ auf. In der IRZ sind die Temperaturen aufgrund der Mischung von verbranntem Gas mit Sekundärluft deutlich niedriger. Im zeitlichen Mittel ergibt sich eine glatte, symmetrische Temperaturverteilung mit der für Drallflammen charakteristischen V-Form. Die maximalen Standardabweichungen liegen im Bereich der Flammenstabilisierung vor. Dort treten abwechselnd heißes Gas und unverbranntes Gemisch auf. Die Interaktion von heißem Gas mit der IRZ macht sich durch erhöhte Standardabweichungen ab einer Höhe von circa 30 mm bei einem Radius von etwa 20 mm bemerkbar.

Abbildung 7.4.2 zeigt einen Vergleich von gemessenen [96] und berechneten Temperaturen für BP 5 und BP 4 in Form von Radialprofilen bei $x = 3, 12, 18, 45$ und 80 mm. In der linken Spalte sind zeitlich-gemittelte Temperaturen und in der rechten Spalte Standardabweichungen dargestellt. Bei $x = 3$ mm liegen sowohl im Experiment als auch in der LES niedrige Temperaturen im Bereich der IRZ und hohe Temperaturen nahe der ORZ vor. Die vergleichbar hohen Standardabweichungen in der IRZ deuten auf vereinzelte Präsenz von heißem Gemisch hin. Weiter stromab ($x = 12$ mm) befindet sich heißes, verbranntes Gemisch in der IRZ. Die LES führt hier im Vergleich zum Experiment zwischen innerer und äußerer Scherschicht zu höheren Temperaturen, was auf ein im zeitlichen Mittel etwas zu frühes Einsetzen der Zündung schließen lässt. Unter Berücksichtigung, dass Temperaturvorhersagen im Bereich der Flammenstabilisierung unter derart komplexen Bedingungen sehr schwer sind, kann auch bei $x = 12$ mm eine hinreichend gute Übereinstimmung zwischen LES und den Messwerten sowohl für die Mittelwerte als auch die Standardabweichungen festgehalten werden.

Bei $x = 45$ mm und $x = 80$ mm hat die Sekundärluftzufuhr einen deutlichen Einfluss auf die Temperaturverteilung. Bei BP 4 (ohne Sekundärluftzufuhr) deuten homogene Temperaturprofile mit vergleichbar geringen rms-Werten einen abgeschlossenen Verbrennungsprozess an. Im Vergleich dazu sind bei der Referenzflamme (BP 5) die Standardabweichungen höher und insbesondere bei $x = 80$ mm führt die Mischung von verbranntem Gemisch und kalter Sekundärluft zu einer etwa 700 K niedrigeren Temperatur. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen LES und SV-CARS bei $x = 80$ mm lässt darauf schließen, dass Strahlungs- und Wandwärmeverluste hinreichend genau modelliert werden.

7.5 Rußverteilung

Abbildung 7.5.1 zeigt einen Vergleich von gemessenen [94] und berechneten Rußvolumenbrüchen. In der Simulation und im Experiment zeigen sich folgende Tendenzen. Bei Referenzbedingungen (BP 5) treten die maximalen Rußkonzentrationen nahe der Brennerachse in einer

Höhe von etwa 20 mm auf. Weiter stromab liegt in der IRZ aufgrund der mageren Mischung (vgl. Abb. 7.1.2) praktisch kein Ruß vor. Bei BP 9 ist die Form der Rußverteilung ähnlich, die f_v -Werte sind jedoch aufgrund der brennstoffreicheren Verbrennungsbedingungen höher. Ohne Sekundärluftzufuhr (BP 4) nimmt die Rußverteilung eine deutlich andere Form an. In diesem Fall liegt insbesondere im Experiment in der gesamten IRZ Ruß vor, und die Messungen zeigen eine nahezu gleichförmige Rußverteilung in der Brennkammer (mit Ausnahme des äußeren Rezirkulationsgebiets, dort sind die Rußkonzentrationen aufgrund der im zeitlichen Mittel etwa stöchiometrischen Mischung deutlich niedriger, vgl. Abb. 7.1.2). Abbildung 7.5.2 zeigt einen quantitativen Vergleich von Simulation und Experiment in Form von Axialprofilen des integrierten Rußvolumenbruchs Φ_v sowie des integrierten OH-Massenbruchs Φ_{OH} . Die Integration erfolgte in beiden Fällen, wie bei den Santorofflammen, gemäß Gl. (5.2). Das Standardmodell wird außerdem mit früheren LES-Ergebnissen [70] verglichen, bei denen ein Zweigleichungsrußmodell mit irreversibler PAH-Chemie [19] verwendet wurde. Bis zu einer Höhe von etwa 20 mm erzielt das Standardmodell eine vergleichbar gute Übereinstimmung zum gemessenem Rußvolumenbruch sowie eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur älteren Rechnung [70]. Insbesondere wurde die Vorhersage des maximalen Rußvolumenbruchs verbessert. Dass mit dem Standardmodells niedrigere OH-Massenbrüche wie in [70] erreicht werden ist, wie bereits in Abschnitt 5.4 diskutiert wurde, auf das überarbeitete Wärmestrahlungsmodell zurückzuführen. Weiter stromab führt das Standardmodell aufgrund von andauernder Rußoxidation durch OH (Die Rußoxidation erfolgt zu über 90 % über OH, siehe Tabelle 7.3) bei allen Betriebspunkten zu einer Abnahme des Rußvolumenbruchs um mehrere Größenordnungen (zu beachten ist die logarithmische Skalierung in den Abbildungen 7.5.1 und 7.5.2) während in der Messung entlang der Hauptströmungsrichtung über einen weiten Bereich nahezu konstante f_v - bzw. Φ_v -Werte vorliegen. Übereinstimmung zwischen dem Standardmodell und der Messung herrscht allerdings darin, dass der Φ_v -Wert bei BP 4 in einer Höhe von 100 mm etwa eine Größenordnung höher als bei BP 5 ist, während Φ_{OH} erwartungsgemäß eine gegenläufige Tendenz aufweist. Mit hinreichend hohen OH-Konzentrationen (siehe Abbildungen 7.5.2, 7.5.4 und 7.5.5) bei entsprechend hohen Temperaturen (siehe Abb. 7.4.2) herrschen ab dieser Höhe sowohl in der Simulation als auch im Experiment Bedingungen, bei denen Rußoxidation stattfinden kann. Außerdem ist aus den Brennkammersimulationen [20, 66, 190, 258] bekannt, dass die hohen Rußkonzentrationen in der Primärzone durch Rußoxidation in der Sekundärzone um mehrere Größenordnungen abgebaut werden. Daher sind die nahezu gleichförmigen LII-Rußverteilungen in der vorliegenden Flamme schwer zu erklären. Die folgenden Analysen sollen daher zum einen die Plausibilität der LES-Ergebnisse stärken und zum anderen erste Erklärungsansätze für dieses Verhalten liefern. Eine abschließende Klärung dieser Zusammenhänge ist nicht Teil der vorliegenden Arbeit.

Tabelle 7.2: Maximalwerte der zeitlichen Mittelwerte von PAH- und PAH*-Massenbrüchen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Bei BP 5 sind zusätzlich Literaturwerte [70] aufgeführt.

Betriebspunkt	PAH _{1,max}	PAH _{2,max}	PAH _{3,max}	PAH _{1,max} *	PAH _{2,max} *	PAH _{3,max} *
BP 4	9,3e-6	2,9e-6	1,6e-6	2,6e-8	3,4e-8	2,7e-8
BP 5	1,0e-5	3,3e-6	1,6e-6	2,8e-8	4,3e-8	3,4e-8
BP 9	1,6e-5	5,7e-6	3,0e-6	5,2e-8	4,8e-8	3,8e-8
BP 5 (2-Gl.-M.)	6,7e-7	1,2e-6	1,7e-6	-	-	-

Abbildung 7.5.3 zeigt berechnete C₂H₂- und PAH-Massenbrüche. Zusätzlich sind Rückströmgebiete durch $u = 0$ m/s Isolinien und die skalare Mischung durch Isolinien des Mischungsbruchs bei $\xi = 0,15$ und $\xi = 0,064$ (stöchiometrischer Wert) visualisiert. Zunächst fällt die große Ähnlichkeit zwischen den C₂H₂- und den PAH-Verteilungen auf, was als ein erstes Indiz dafür gewertet werden kann, warum bei diesen Flammen mit vergleichbar einfachen, C₂H₂-basierten Nukleationsmodellen gute Vorhersagen des Rußvolumenbruchs erzielt wurden [60]. Im Allgemeinen ist das allerdings nicht der Fall. Zum Beispiel wurde in Abschnitt 5.2 gezeigt, dass eine genaue Beschreibung der PAH-Chemie insbesondere bei hohen Temperaturen von entscheidender Bedeutung ist. Analog zu den in Abschnitt 5.1 untersuchten laminaren Vormischflammen weisen die PAH-Moleküle und die PAH-Radikale eine ähnliche räumliche Verteilung auf wobei die Massenbrüche der PAH-Radikale etwa zwei Größenordnungen kleiner als die der PAH-Moleküle sind. Die maximalen Massenbrüche der einzelnen PAH- und PAH*-Klassen sind in Tabelle 7.2 aufgelistet und deuten auf eine, im Vergleich zu LES-Ergebnissen mit irreversibler PAH-Chemie [70], geänderte PAH-Größenverteilung hin. Wie bei den laminaren Vormischflammen in Abschnitt 5.1 führt die reversible PAH-Chemie zu einer Akkumulation von PAHs in der kleinsten Massenkategorie was wiederum einen kleineren Rußnukleationsterm zur Folge hat. Gemäß der Quelltermanalyse in Tabelle 7.3 hat die geänderte PAH-Chemie einen ausgeprägten Einfluss auf das Verhältnis von Nukleation zu Kondensation. Während die PAHs in der Literaturrechnung [70] zu etwa gleichen Teilen über den Nukleationspfad und über den Kondensationspfad in Ruß überführt werden, stellt sich beim Standardmodell ein kleinerer und damit auch realistischerer Wert von $\omega_{\text{nuc}}/\omega_{\text{cond}} = 0,15$ ein (vergleiche Tabelle 5.5). Der Beitrag von Nukleation zum gesamten Rußwachstum ($\omega_{\text{nuc}}/\omega_s$) ist beim Standardmodell bei allen Betriebspunkten auffallend hoch. Ähnlich hohe Werte traten in der vorliegenden Arbeit nur beim Reaktorexperiment in Abschnitt 5.3 unter Bedingungen nahe der Rußgrenze ($1,8 \leq \phi \leq 1,9$) auf (siehe Tabelle 5.5). Das ist ein weiteres Indiz für die im Vergleich zu den meisten Validierungsexperimenten anspruchsvolleren Verbrennungsbedingungen.

Tabelle 7.3: Integrierte Rußquellterme bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. ω_s ist die Summe aus Nukleation, C_2H_2 -Anlagerung und PAH-Kondensation in $[kg/(s\ m^3)]$. ω_{nuc}/ω_s , ω_{sgwth}/ω_s und ω_{cond}/ω_s sind deren prozentualen Anteile am gesamten Rußwachstum. $\omega_{OH-ox}/\omega_{ox}$ und $\omega_{O_2-ox}/\omega_{ox}$ sind die prozentualen Anteile von OH- und O_2 -Oxidation an der gesamten Rußoxidation. Es gilt in diesem Fall $\omega_{ox} \approx \omega_s$. Bei BP 5 sind zusätzlich Literaturwerte [70] aufgeführt, wobei dort keine Angaben über die Oxidationsterme gemacht wurden.

Betriebspunkt	ω_s	$\frac{\omega_{nuc}}{\omega_s}$	$\frac{\omega_{sgwth}}{\omega_s}$	$\frac{\omega_{cond}}{\omega_s}$	$\frac{\omega_{nuc}}{\omega_{cond}}$	$\frac{\omega_{OH-ox}}{\omega_{ox}}$	$\frac{\omega_{O_2-ox}}{\omega_{ox}}$
BP 4	4,75e-4	6,1	46,0	47,9	0,13	98,7	1,3
BP 5	3,38e-4	7,7	41,5	50,8	0,15	98,5	1,5
BP 9	1,65e-3	4,6	50,8	44,6	0,10	98,4	1,6
BP 5 (2-Gl.-M.)	9,92e-3	8,6	82,0	9,4	0,92	-	-

Abbildung 7.5.3 zeigt außerdem, dass hohe Rußvorläuferkonzentrationen nur in brennstoffreichen Gebieten in Höhen von 10 bis 20 mm über der Brennerstirnplatte vorliegen. Weiter stromab findet ein rapider Abbau der Rußvorläufer statt, was dazu führt, dass in der Simulation ab einer Höhe von etwa 30 mm kein nennenswertes Rußwachstum mehr erfolgen kann. Das bedeutet letztendlich, dass f_v ab dieser Höhe einen monoton fallenden Verlauf annimmt und dass jedes Zusammentreffen von Ruß mit OH oder O_2 zu einer Abnahme von f_v führen muss. Diese These wird durch PAH-LIF Messungen bei BP 5 [97] gestützt, bei denen ab etwa 40 mm keine PAHs mehr nachgewiesen werden konnten. Zur abschließenden Klärung dieser Zusammenhänge wären an dieser Stelle C_2H_2 -Messungen besonders wichtig. Bei allen Betriebsbedingungen tritt mit $\phi < 2$ ein im zeitlichen Mittel moderater Brennstoffüberschuss (siehe auch Abbildung 7.1.2) mit Äquivalenzverhältnissen nahe der Rußgrenze auf (vgl. Abschnitt 5.3). Somit ist mit einer hohen Sensitivität des Rußvolumenbruchs bezüglich der lokalen Stöchiometrie und transienten Mischungseffekten [69] zu rechnen. Zum Beispiel führt die Erhöhung des primären Äquivalenzverhältnisses von 1,2 auf 1,4 zu einer Vervierfachung von ω_s (siehe Tabelle 7.3).

In Abbildung 7.5.4 sind repräsentative Momentanwerte von berechneten und gemessenen OH-Massenbrüchen zusammen mit f_v -Isolinien dargestellt. Die Ruß- und OH-Messwerte wurden durch simultane LII- und OH-PLIF-Messungen ermittelt [96]. Sowohl im Experiment als auch in der Simulation ist Ruß in feinen Filamenten angeordnet, die sich in Zonen mit niedrigen OH-Konzentrationen befinden, wobei die gemessenen Rußfilamente häufig feiner sind und eine höhere Intermittenz aufweisen. Die Rußoxidation durch OH sorgt dafür, dass Ruß und OH nicht zur selben Zeit am selben Ort auftreten können. Um diesen Effekt abzubilden, ist eine genaue Auflösung der momentanen OH-Verteilung erforderlich. Das erfordert

skalenauflösende Verfahren wie die LES [70]. Das Überlappen der OH- und Rußverteilungen im zeitlichen Mittel (siehe Abbildung 7.5.5) resultiert aus der statistischen Auswertung und stellt keinen physikalisch realisierbaren Zustand dar. Aus Abbildung 7.5.5 geht hervor, dass der Einfluss der Stöchiometrie auf die OH-Verteilung von der LES korrekt abgebildet wird. Bei BP 9 weist die mittlere OH-Verteilung eine ähnliche Form wie bei Referenzbedingungen auf. Ein Vergleich zum Experiment ist hier jedoch nur eingeschränkt möglich, da aufgrund von Fensterverschmutzungen erhöhte Messunsicherheiten vorliegen [92]. Der Vergleich von BP 4 und BP 5 zeigt, dass die Sekundärluft eine verstärkte OH-Bildung stromab der Primärzone bewirkt, was dazu führt, dass unter diesen Bedingungen kein Ruß in der IRZ vorliegt. Wie bereits anhand der Abbildungen 7.5.1 und 7.5.2 diskutiert wurde, bildet das Standardmodell diese Tendenzen korrekt ab. So deuten die f_v -Isolinien² in Abb. 7.5.5 an, dass bei BP 5 und BP 9 sowohl im Experiment als auch in der Simulation eine V-förmige Rußverteilung vorliegt, während bei deaktivierter Sekundärluftzuführung ab einer Höhe von 20 mm über die gesamte Breite der Brennkammer signifikante Rußkonzentrationen auftreten.

²Um die Tendenzen optimal herauszuarbeiten, wurden die Isolinien bei Experiment und Simulation aufgrund der oben diskutierten Unterschiede bei verschiedenen f_v -Werten aufgetragen

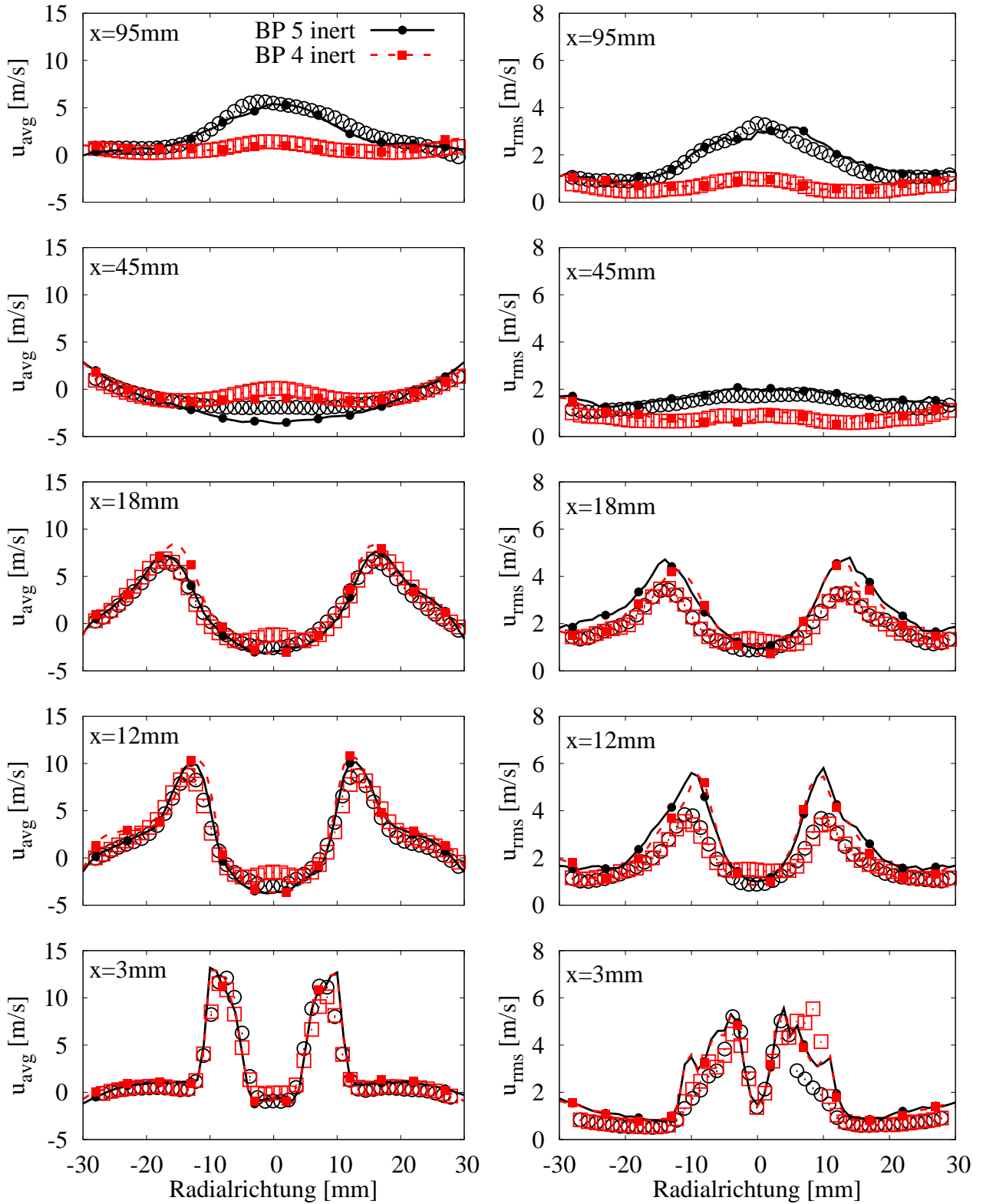


Abbildung 7.3.4: Radialprofile der Axialgeschwindigkeit (inerte Strömung mit und ohne Sekundärluft) an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. In der linken Spalte sind zeitlich-gemittelte Werte und in der rechten Spalte Standardabweichungen dargestellt. Die offenen Symbole sind Messwerte von Geigle et al. [95] und die Linien LES-Ergebnisse.

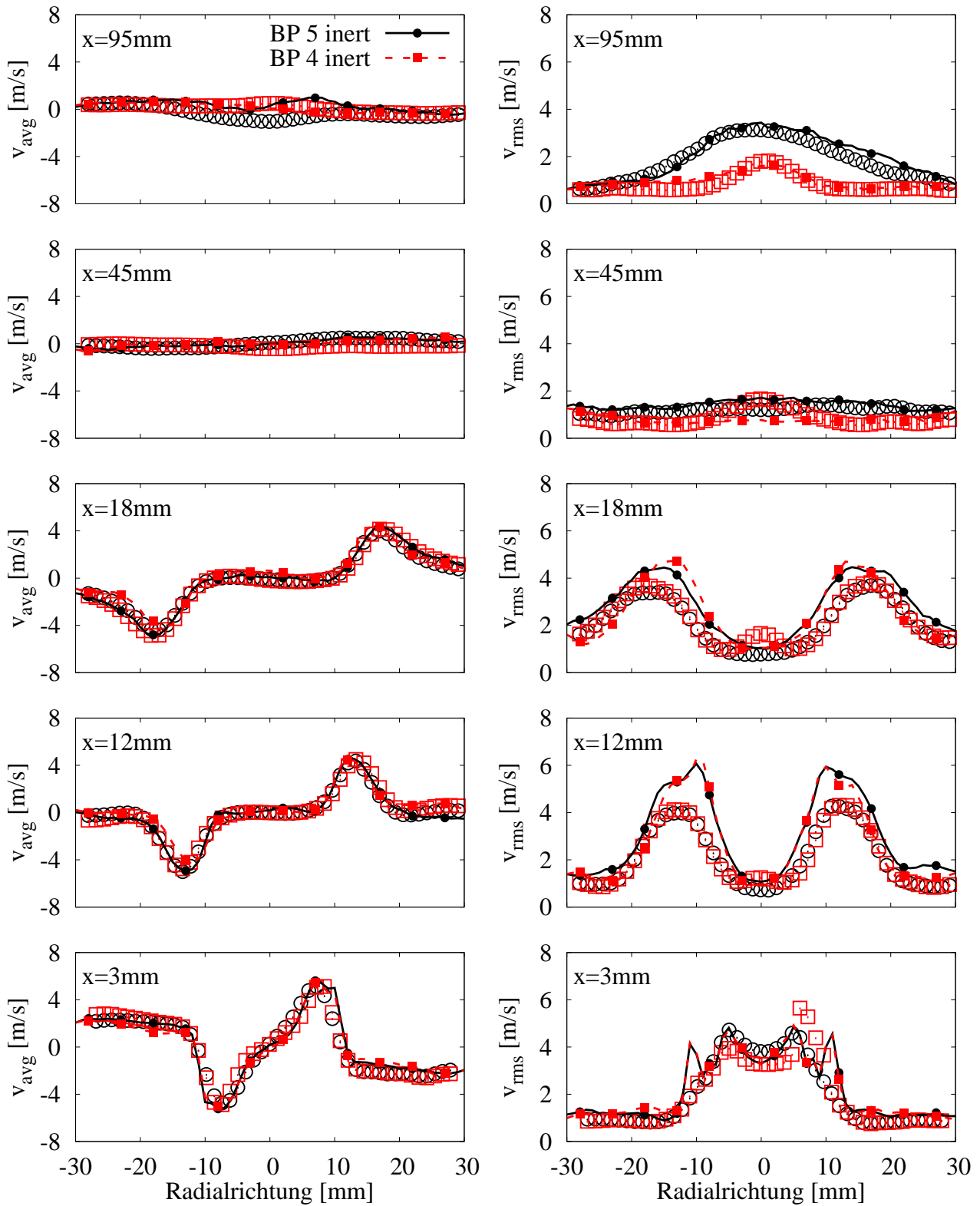


Abbildung 7.3.5: Radialprofile der Radialgeschwindigkeit (inerte Strömung mit und ohne Sekundärluft) an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. In der linken Spalte sind zeitlich-gemittelte Werte und in der rechten Spalte Standardabweichungen dargestellt. Die offenen Symbole sind Messwerte von Geigle et al. [95] und die Linien LES-Ergebnisse.

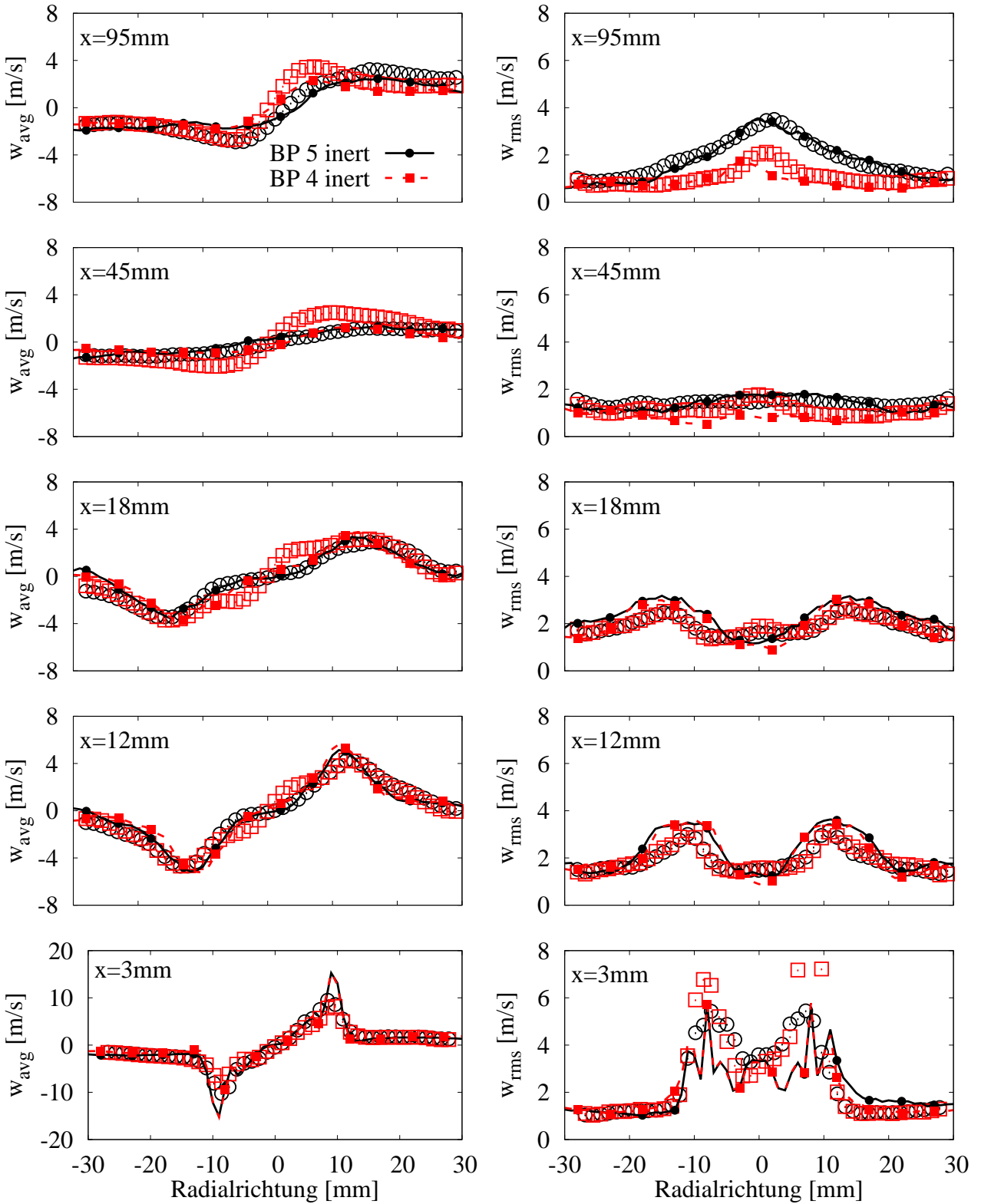


Abbildung 7.3.6: Radialprofile der Umfangsgeschwindigkeit (inerte Strömung mit und ohne Sekundärluft) an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. In der linken Spalte sind zeitlich-gemittelte Werte und in der rechten Spalte Standardabweichungen dargestellt. Die offenen Symbole sind Messwerte von Geigle et al. [95] und die Linien LES-Ergebnisse.

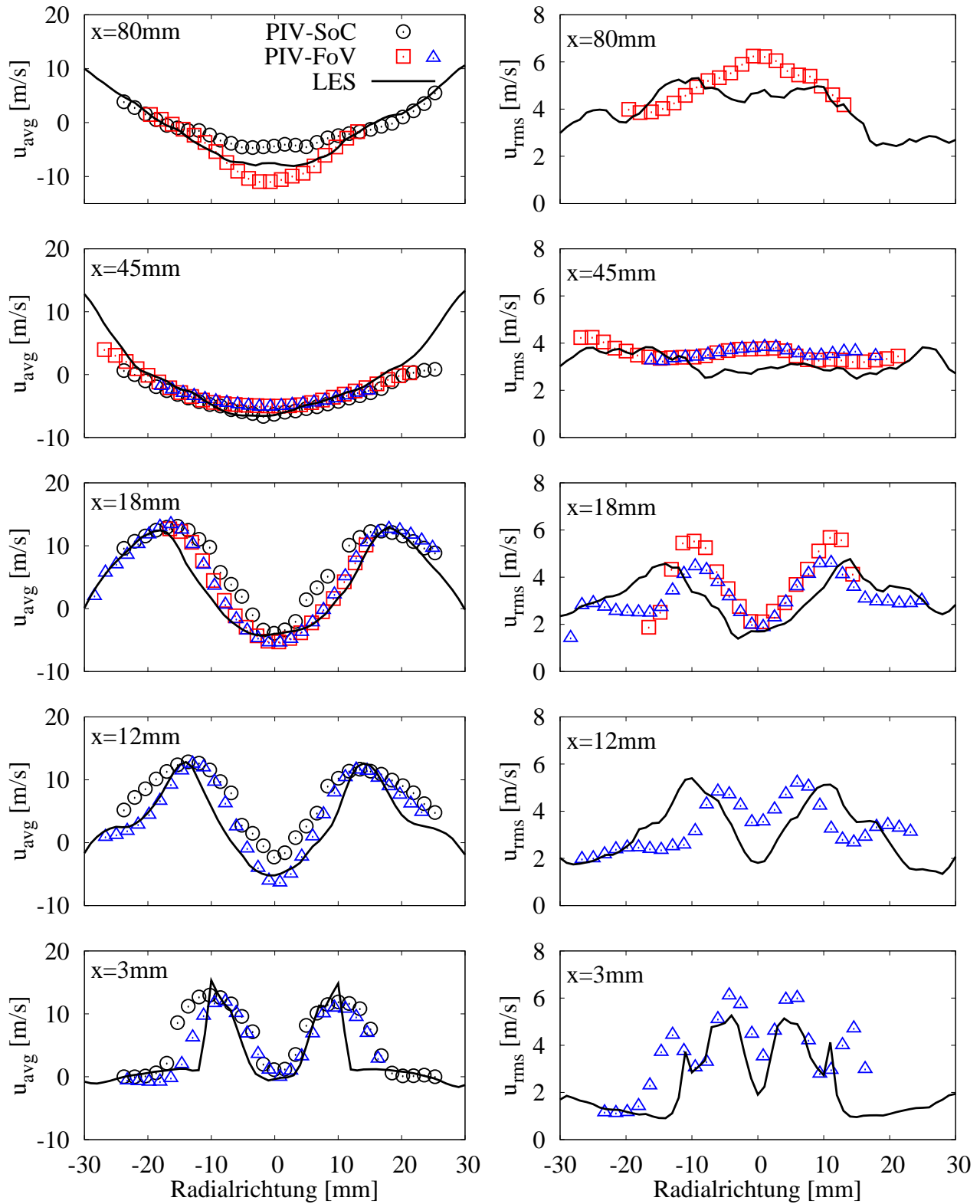


Abbildung 7.3.7: Radialprofile der Axialgeschwindigkeit (reaktive Strömung BP 5) an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. In der linken Spalte sind zeitlich-gemittelte Werte und in der rechten Spalte Standardabweichungen dargestellt. Die offenen Symbole sind Messwerte von Geigle et al. [95] (bei PIV-FoV wird zwischen 2 Messreihen unterschieden) und die Linien LES-Ergebnisse.

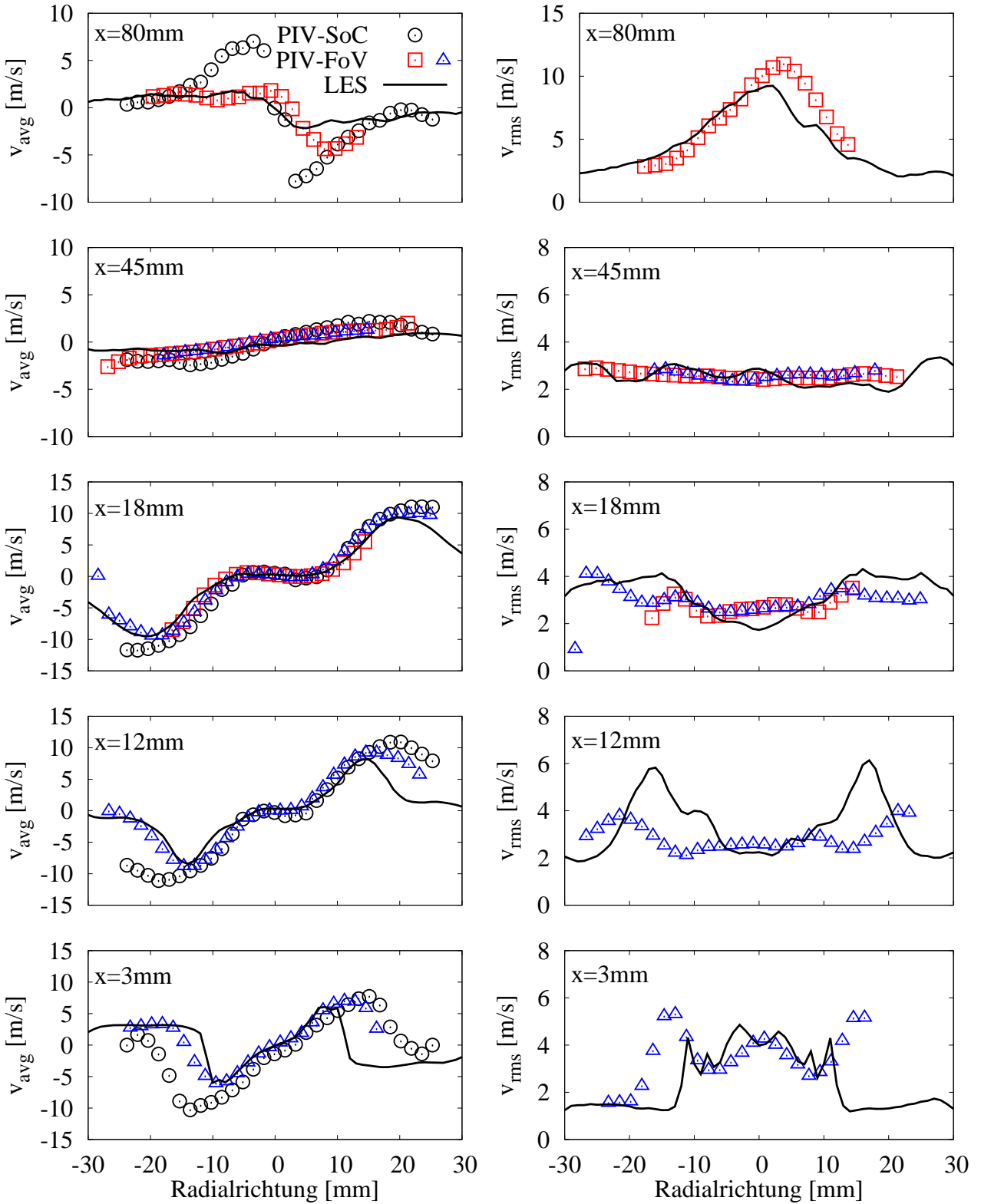


Abbildung 7.3.8: Radialprofile der Radialgeschwindigkeit (reaktive Strömung BP 5) an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. In der linken Spalte sind zeitlich-gemittelte Werte und in der rechten Spalte Standardabweichungen dargestellt. Die offenen Symbole sind Messwerte von Geigle et al. [95] (bei PIV-FoV wird zwischen 2 Messreihen unterschieden) und die Linien LES-Ergebnisse.

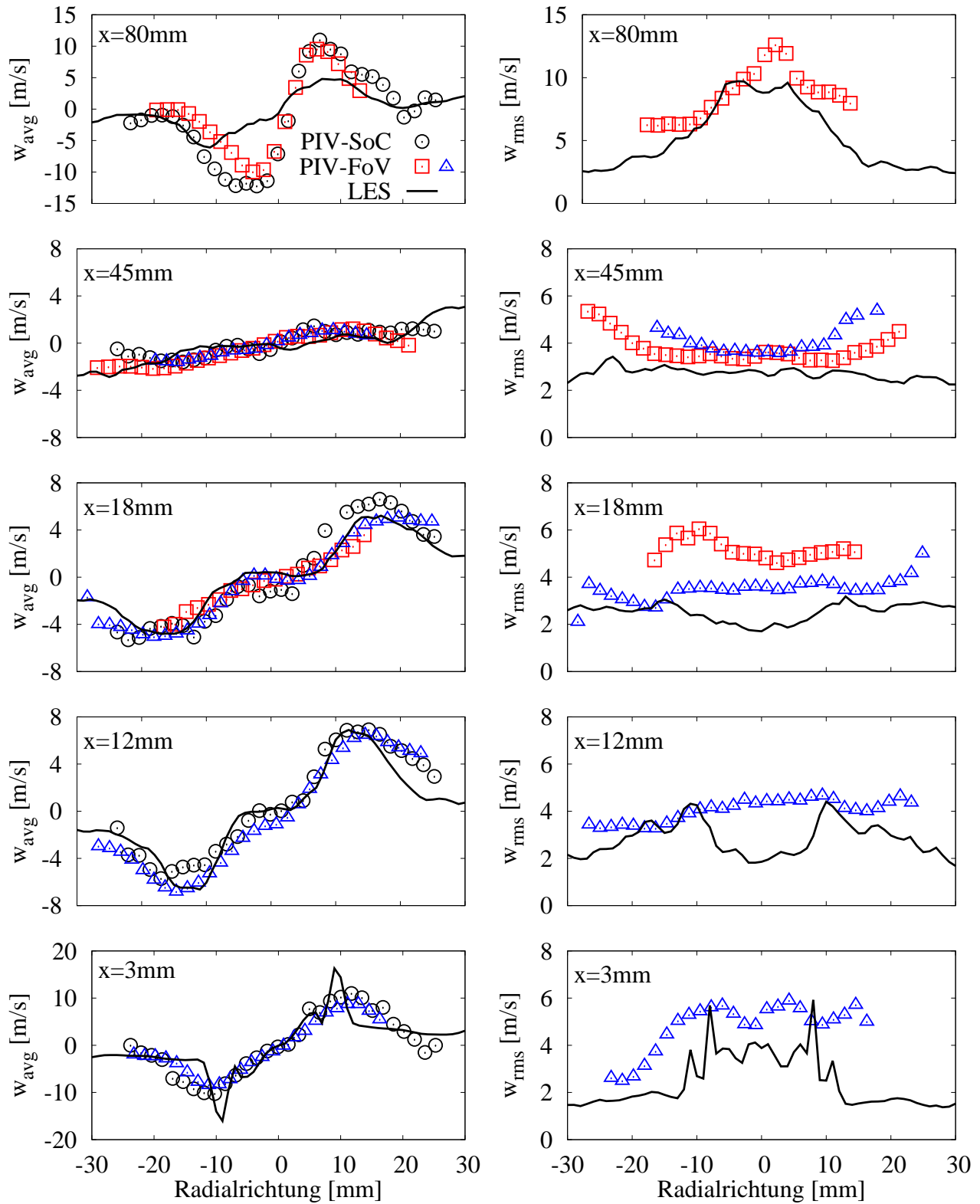


Abbildung 7.3.9: Radialprofile der Umfangsgeschwindigkeit (reaktive Strömung BP 5) an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. In der linken Spalte sind zeitlich-gemittelte Werte und in der rechten Spalte Standardabweichungen dargestellt. Die offenen Symbole sind Messwerte von Geigle et al. [95] (bei PIV-FoV wird zwischen 2 Messreihen unterschieden) und die Linien LES-Ergebnisse.

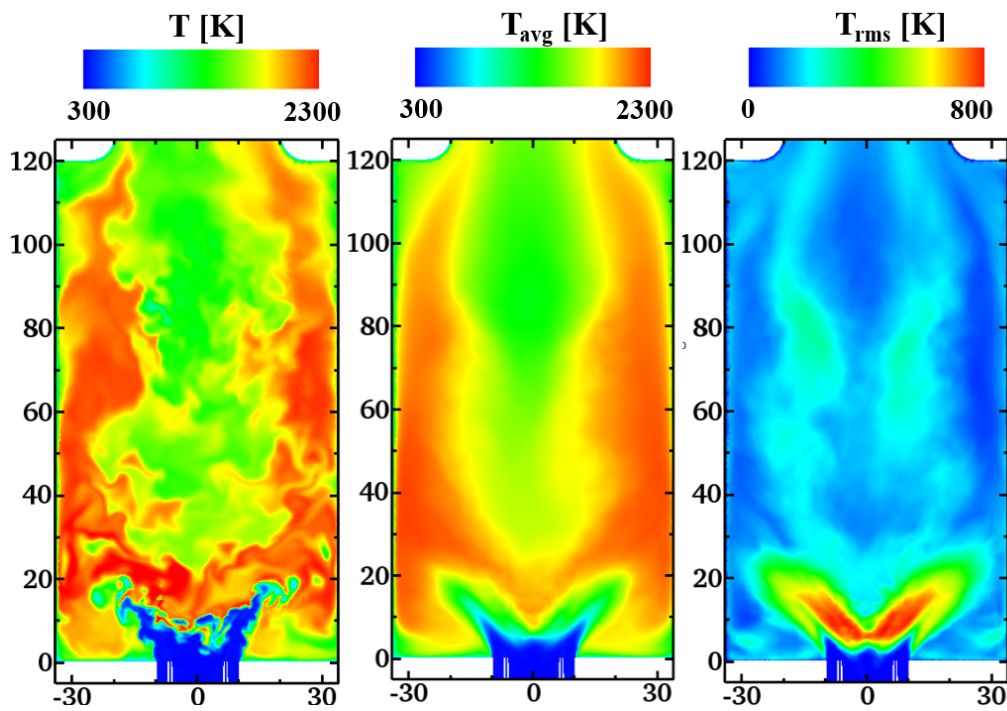


Abbildung 7.4.1: Berechnete Temperaturverteilung bei Referenzbedingungen (BP 5). Links: Momentane Temperatur. Mitte: Mittelwert. Rechts: Standardabweichung. Dimensionen sind in mm.

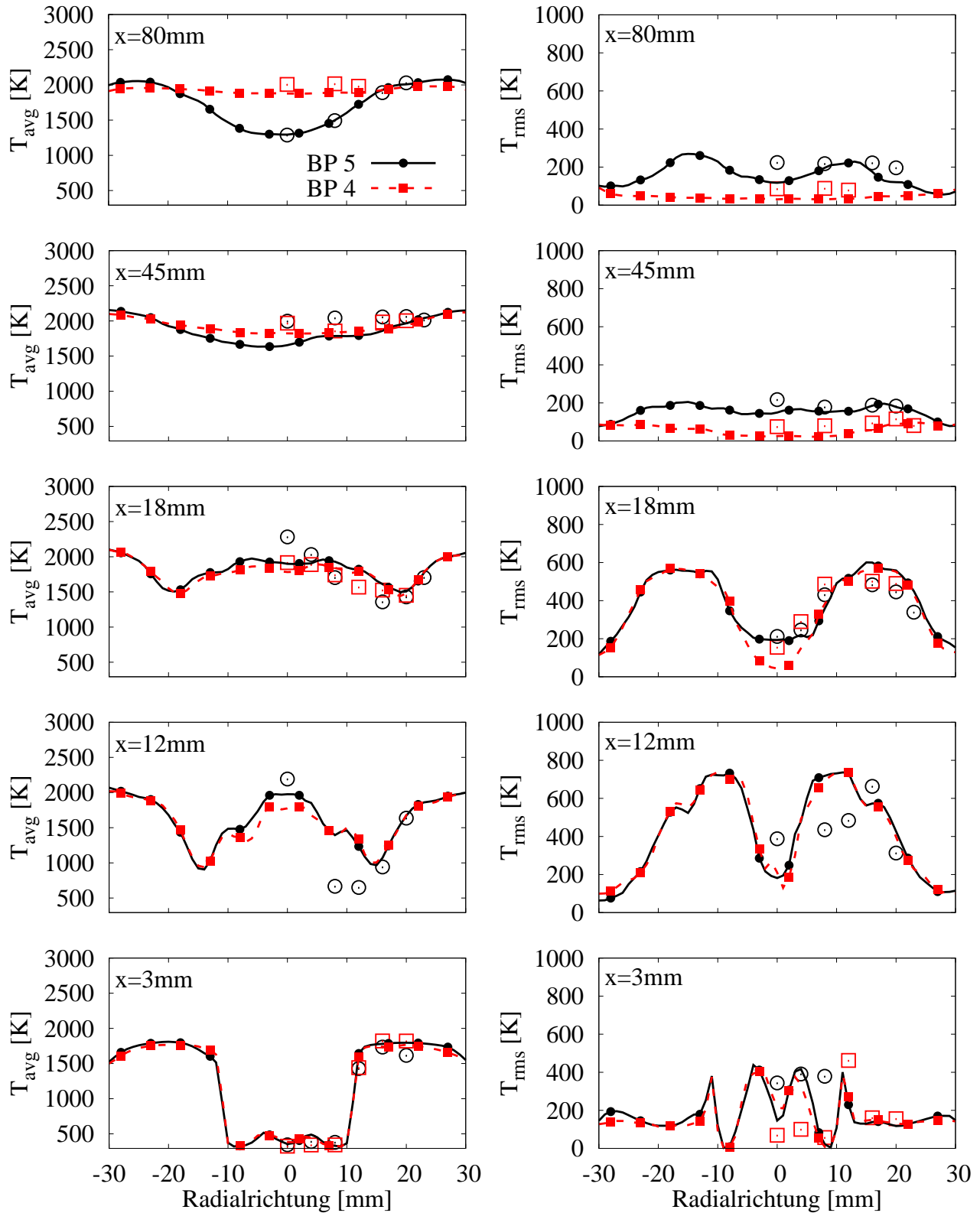


Abbildung 7.4.2: Radialprofile der Temperatur (reaktive Strömung mit und ohne Sekundärluftzuführung) an unterschiedlichen Höhen über dem Brenner. In der linken Spalte sind zeitlich-gemittelte Werte und in der rechten Spalte Standardabweichungen dargestellt. Die offenen Symbole sind Messwerte von Geigle et al. [96] und die Linien LES-Ergebnisse.

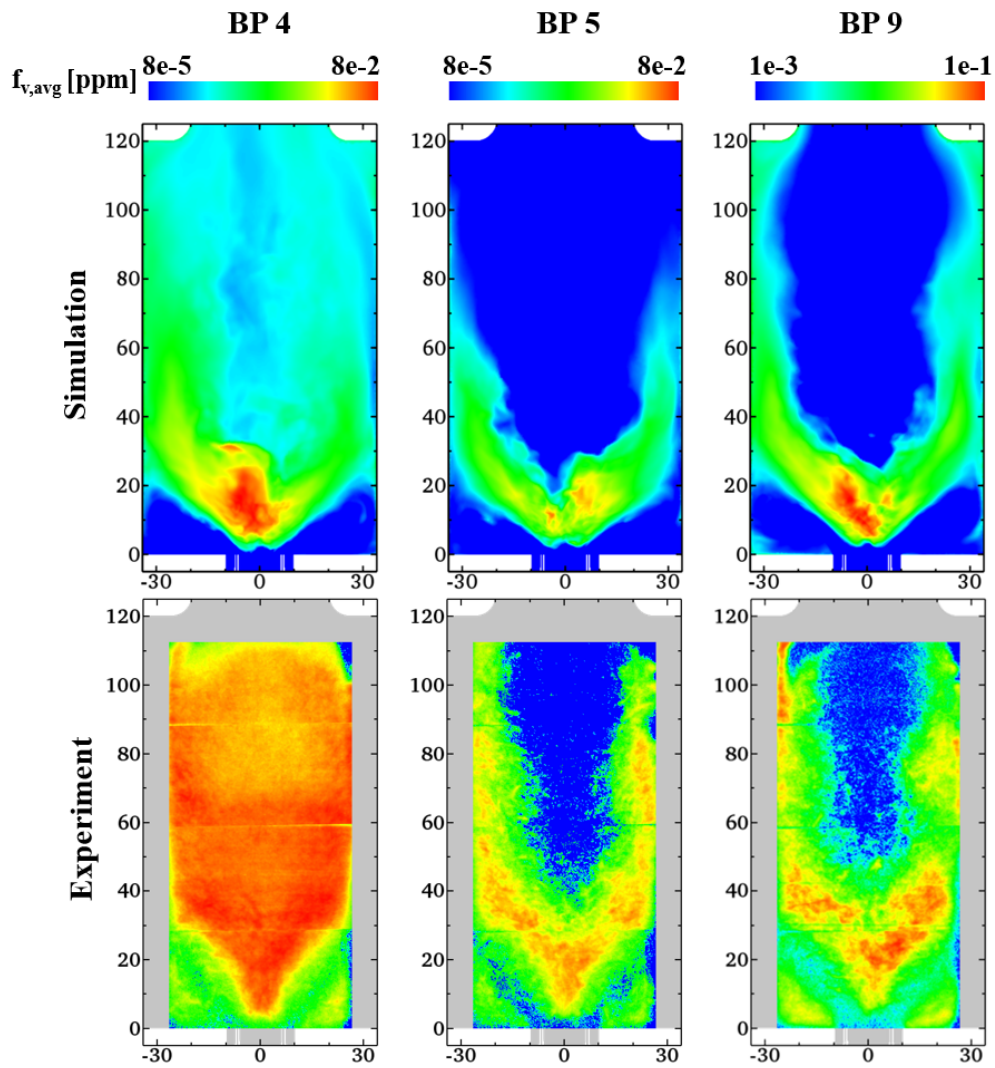


Abbildung 7.5.1: Berechnete und gemessene [94] zeitlich-gemittelte Rußvolumenbrüche bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Die Dimensionen sind in mm.

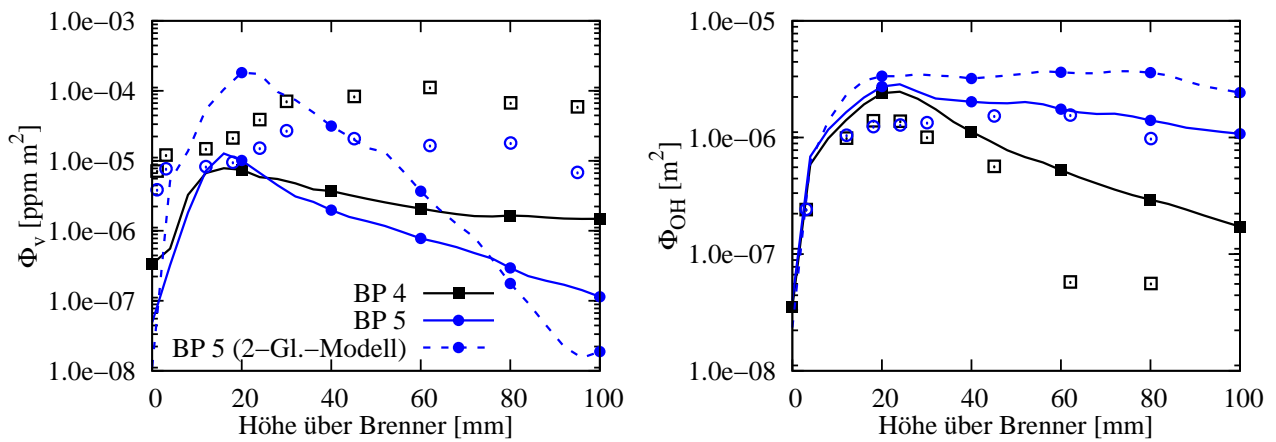


Abbildung 7.5.2: Axialprofile von berechneten (Linien) und gemessenen (offene Symbole) [93] integrierten Rußvolumenbrüchen Φ_v und OH-Massenbrüchen Φ_{OH} (vgl. Gl. (5.2)) bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Die OH-Messwerte sind qualitativ und wurden daher auf die Y_{OH} -Werte des Standardmodells skaliert. Zusätzlich ist eine LES [70], mit Zweigleichungsrußmodell und irreversibler PAH-Chemie [19] dargestellt. Die Anzahl der Symbole wurde beliebig gewählt.

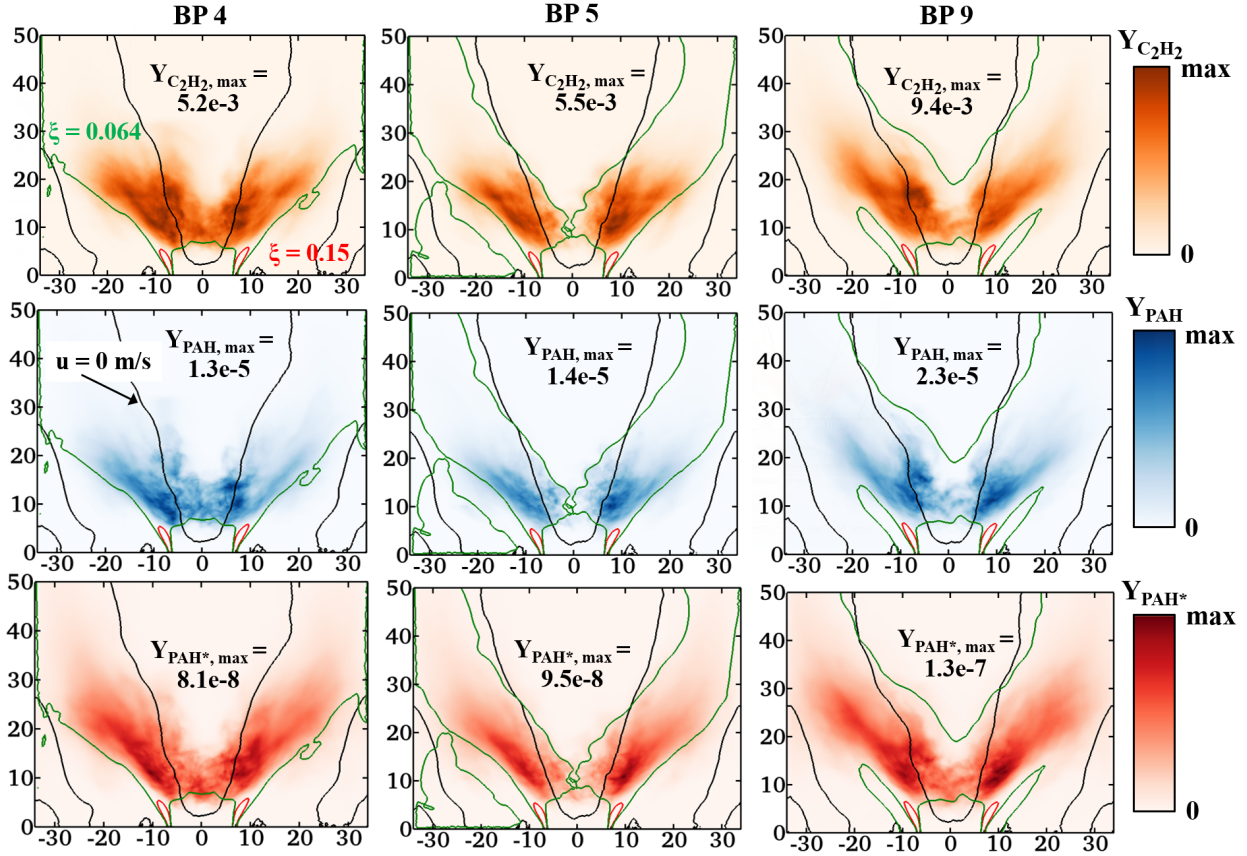


Abbildung 7.5.3: Zeitliche Mittelwerte berechneter C_2H_2 - (obere Zeile), PAH- (mittlere Zeile) und PAH*-Massenbrüche (untere Zeile) sowie Isolinien des Mischungsbruchs und der Axialgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Die PAH-Massenbrüche wurden durch Summation über die drei Massenklassen berechnet: $Y_{PAH} = \sum_i Y_{PAH_i}$ bzw. $Y_{PAH}^* = \sum_i Y_{PAH_i}^*$ und der Mischungsbruch wurde gemäß [16] berechnet. Die Dimensionen sind in mm.

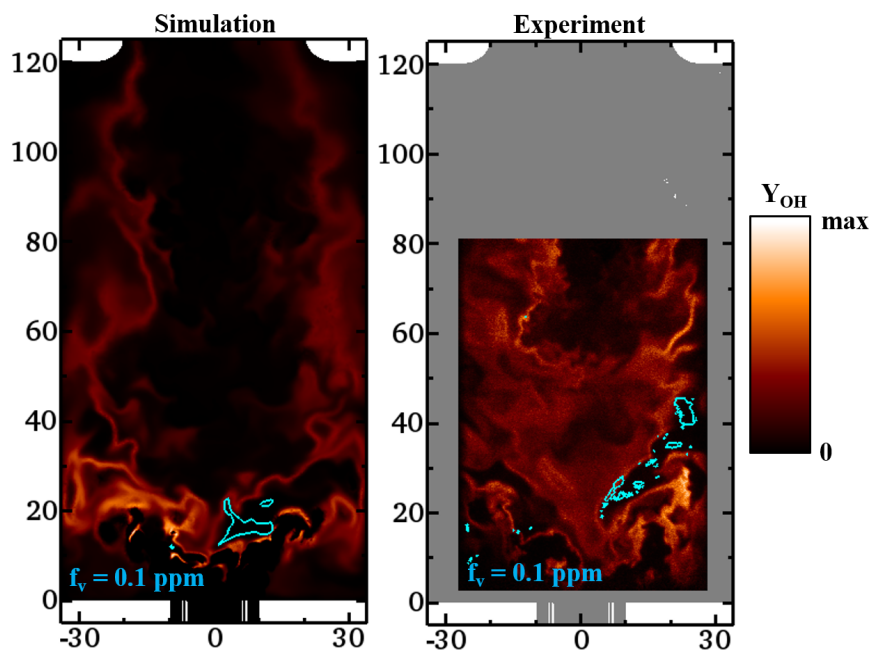


Abbildung 7.5.4: Repräsentative Momentanwerte von berechneten und gemessenen OH-Massenbrüchen mit f_v -Isolinien bei BP 5. Die OH-PLIF Messungen [96] sind qualitativ und wurden simultan zu den LII-Messungen durchgeführt. Die Dimensionen sind in mm.

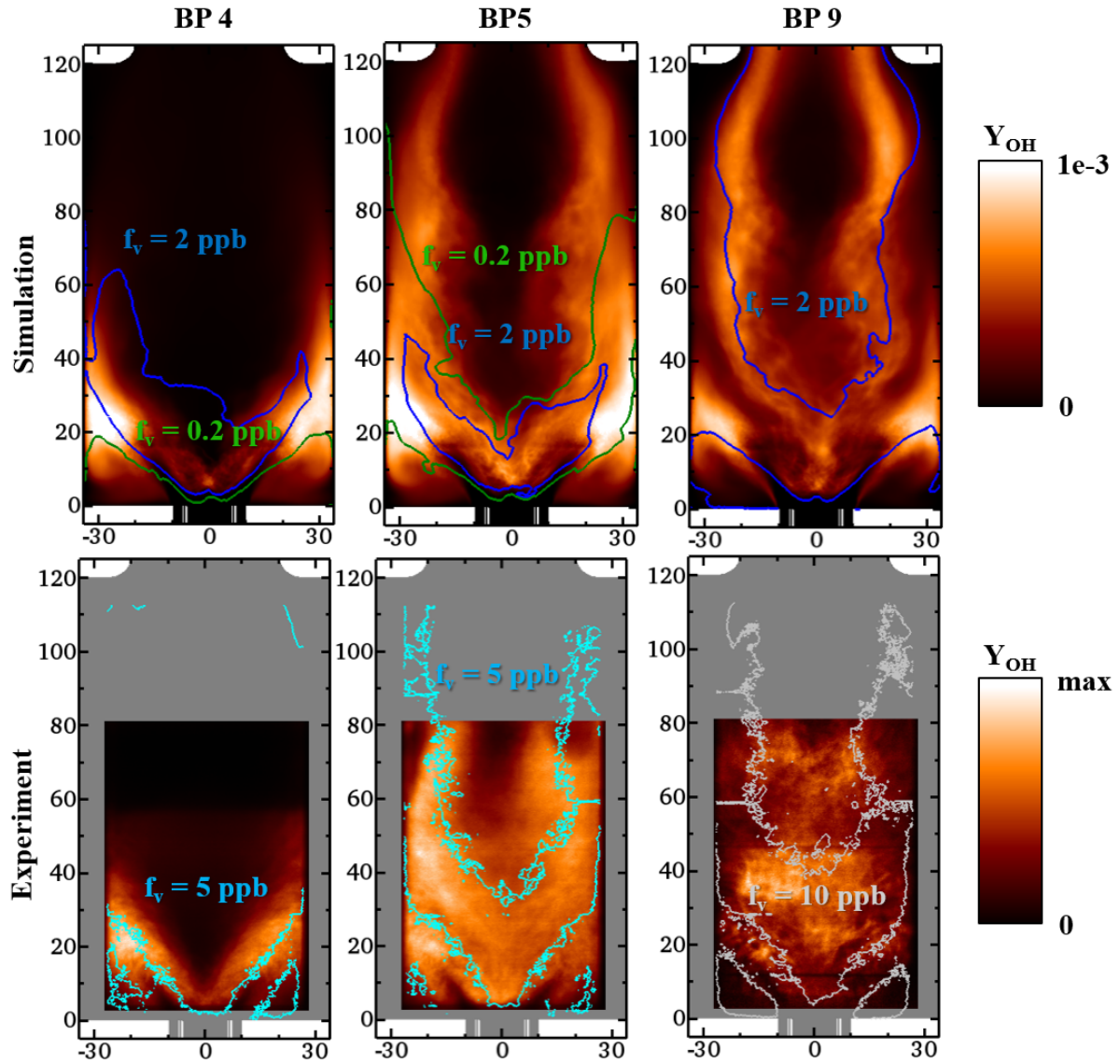


Abbildung 7.5.5: Zeitliche Mittelwerte berechneter (obere Zeile) und gemessener (untere Zeile) OH-Massenbrüche mit f_v -Isolinien bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Die OH-PLIF Messungen [96] sind qualitativ und die Dimensionen sind in mm.

8 Zusammenfassung

Basierend auf der in Abschnitt 1.5 definierten Zielsetzung wurde in der vorliegenden Arbeit ein effizientes Modell zur Berechnung der Rußmorphologie entwickelt. Im Vergleich zum Vorgängermodell [19] ergaben sich signifikante Verbesserungen bei vergleichbaren Rechenkosten. Der neu entwickelte Ansatz wurde für die LES einer abgehoben Strahlflamme und einer Modellbrennkammer verwendet. Dies erforderte eine Erweiterung der Modellierung der nicht aufgelösten Turbulenz-Chemie-Interaktion und die Implementierung einer APDF zur statistischen Beschreibung der Rußfeinstruktur- und -dynamik. Teile dieser Arbeit wurden bereits in [60, 67, 68, 69, 70, 108] veröffentlicht.

Das PAH-Modell [20] wurde um PAH-Radikale und eine reversible PAH-Chemie erweitert. Dadurch ergab sich ein langsames PAH-Wachstum, wodurch sich eine geänderte PAH-Größenverteilung einstellte, welche plausibler ist und besser mit experimentellen Untersuchungen übereinstimmt (siehe Abschnitt 5.1). Aus der geänderten PAH-Größenverteilung folgt konform zu Literaturwerten ein signifikant kleinerer Rußnukleationsterm als beim irreversiblen Vorgängermodell [20]. Außerdem verbesserte sich die Übereinstimmung zu gemessenen Rußvolumenbrüchen in einer Reihe von laminaren Vormischflammen. Erst durch die erweiterte PAH-Chemie konnte die Temperaturabhängigkeit des Rußertrags bei hohen Temperaturen korrekt beschrieben werden (siehe Abschnitt 5.2). Das ist von besonderer Relevanz für Gasturbinen, die häufig mit vorgeheizter Luft und daher bei entsprechend hohen Temperaturen betrieben werden. Das neue PAH-Modell ermöglicht außerdem, wie in Abschnitt 5.3 analysiert wurde, eine korrekte Vorhersage von Rußgrößenverteilungen und deren Sensitivität bezüglich des Äquivalenzverhältnisses. Beides ist sehr anspruchsvoll, insbesondere bei Äquivalenzverhältnissen nahe der Rußgrenze. Ferner erfolgte der Nachweis, dass PAH-Radikale und eine reversible PAH-Chemie benötigt werden, um die Rußmorphologie korrekt vorherzusagen, da irreversible PAH-Chemie zu einer zu starken Rußnukleation und somit zu einer zu hohen Teilchendichte bei einem zu kleinen mittleren Teilchendurchmesser führt.

Im sektionalen Rußmodell wurde ein Verfahren zur Beschreibung von fraktalen Rußaggregaten implementiert, das die Überlagerung von Koaleszenz und Aggregation berücksichtigt. Die chemischen Unterschiede zwischen der Rußoberfläche und kleinen Aromaten (für die

die entsprechenden Reaktionsraten verfügbar sind) werden durch temperaturabhängige Korrekturfunktionen modelliert. Simulationen von laminaren Diffusionsflammen (Abschnitt 5.4) zeigten, dass diese Weiterentwicklungen erforderlich waren, um die Transition von einer nicht rauchenden zu einer rauchenden Diffusionsflamme abzubilden. Des Weiteren stellte sich heraus, dass die Berücksichtigung von fraktalen Rußaggregaten insbesondere bei stark rußender Verbrennung unerlässlich ist, da Modelle mit sphärischen Rußteilchen (das Vorgängermodell [20] fällt in diese Kategorie) unter diesen Bedingungen inhärent zu große Primärpartikel und damit eine zu kleine Rußoberfläche vorhersagen, was wiederum zu einer zu langsamen Rußoberflächenchemie führt. Bei partiell-vorgemischten Flammen (Abschnitt 5.5) wird der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Rußverteilung exakt abgebildet. Es spricht für die Konsistenz des Modells, dass neben einer genauen Vorhersage der Rußmorphologie auch eine sehr gute Übereinstimmung zu gemessenen Temperaturen sowie zu gemessenen OH-, Benzol-, C₂H₂- Massenbrüchen vorliegt. Die Verbesserung der Temperaturvorhersagen im Vergleich zum Vorgängermodell [20] ist nicht zuletzt auch auf das überarbeitete Wärmestrahlungsmodell zurückzuführen.

Eine besondere Herausforderung bei der Simulation einer turbulenten, rußenden Strahlflamme [112, 154, 155, 156] stellte die korrekte Vorhersage der Abhebehöhe dar¹. Dazu war im Bereich der Flammenstabilisierung eine besonders gute räumliche Auflösung erforderlich, welche durch eine lokale Verfeinerung des LES-Gitters gewährleistet wurde. Im Vergleich zu RANS-Ergebnissen [155] liegt eine genauere Vorausberechnung der turbulenten Mischung in der Vormischzone vor. Die Übereinstimmung zu gemessenen Axialgeschwindigkeiten und Temperaturen ist gut und die Qualität der Rußvorhersage über dem Stand der Technik. Letzteres ist neben der genaueren Turbulenzmodellierung auf das überarbeitete Rußmodell zurückzuführen. Analog zu den laminaren Diffusionsflammen in Abschnitt 5.4 wird eine gute Übereinstimmung zu gemessenen Teilchendurchmessern erzielt, was ein Indiz für eine korrekte Vorhersage der Rußmorphologie ist.

Das somit validierte LES-Verfahren wurde zur numerischen Untersuchung einer experimentell charakterisierten Modellbrennkammer [94] verwendet. Die Statistiken gemessener Geschwindigkeiten und Temperaturen wurden genau vorausberechnet. Außerdem tritt in Übereinstimmung zum Experiment eine hydrodynamische Instabilität (PVC) auf, deren Frequenz gut mit der Messung übereinstimmt. Der Rußvolumenbruch in der Primärzone sowie der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Rußverteilung wurden genau vorhergesagt, jedoch treten stromab der Primärzone deutliche Unterschiede zwischen LES und Experiment auf. Während der integrale Rußvolumenbruch Φ_v in der LES zwischen $x = 20$ mm

¹Die Abhebehöhe beeinflusst den Grad der Vormischung und somit die lokale Stöchiometrie im Bereich der einsetzenden Rußbildung.

und dem Brennkammerauslass bei Referenzbetriebsbedingungen durch OH-Oxidation zwei Größenordnungen kleiner wird, nimmt Φ_v dort im Experiment nahezu konstante Werte an. Das letztere Verhalten ist kontraintuitiv da in diesem Bereich keine Rußvorläufer aber nennenswerte OH-Konzentrationen vorliegen. Weitere Analysen untermauerten die Plausibilität der LES-Ergebnisse und zeigten, dass sehr anspruchsvolle Verbrennungsbedingungen mit Äquivalenzverhältnissen im Bereich der Rußgrenze und einer sehr hohen Disparität zwischen momentanen und zeitlich-gemittelten Rußvolumenbrüchen herrschen.

9 Ausblick

Rußmodell Die folgenden Modellierungsansätze waren aufgrund des in der numerischen Verbrennungssimulation stets herrschenden Konflikts zwischen Modellkomplexität und verfügbaren Rechenressourcen nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, stellen aber zukünftig vielversprechende Weiterentwicklungen, insbesondere im Rahmen von Grundlagenuntersuchungen, dar.

Eine akkuratere Beschreibung der Rußmorphologie ist durch multivariate Sektionalsätze mit zwei Transportgleichungen pro Sektion (zum Beispiel Gleichungen für Primärteilchendichte und Aggregatdichte [294] oder Gleichungen für Volumen und Oberfläche [193]) realisierbar. Analog zu den PAH-Radikalen besteht außerdem die Möglichkeit, anstatt des Quasistationaritätsausdrucks (Gl. (4.50)) bzw. der Approximation $r_\chi = \text{konstant}$, zusätzliche Transportgleichungen für den Anteil der reaktiven Rußoberfläche einzuführen. Diese Strategie wird gegenwärtig jedoch nur in sehr detaillierten Modellen und ausschließlich für Grundlagenuntersuchungen verwendet [47, 237]. Ferner besteht kein Grund zur Annahme, dass die $r_\chi = \text{konstant}$. Näherung nicht gerechtfertigt sei.

Ein vergleichbar junges Forschungsgebiet beschäftigt sich mit der Alterung der Rußoberfläche, welche meist zu einer weniger reaktiven Oberfläche bei steigendem Rußalter führt. Während Rußalterung derzeit häufig nicht explizit modelliert oder durch einfache empirische Modelle approximiert wird, entwickelten Veshkini et al. [270] und Khosousi und Dworkin [149, 150] ein Verfahren, bei dem die Reaktivität der Rußoberfläche in Abhängigkeit eines thermischen Alters (Gl. (4.59)) skaliert wird. Zur Berechnung dieses thermischen Alters wird ein Lagrange-Verfahren verwendet. Um die Graphitisierung der Rußoberfläche zu modellieren, wurden Ansätze mit multivariatem H/C-Verhältnis entwickelt. Beim Modell von Kholghy et al. [147] wird das durch Lösen von zusätzlichen Transportgleichungen für die Dichte der H-Atome einer Rußklasse erzielt. Ein hochwertiges Rußalterungsmodell stellt eine sinnvolle Erweiterung des Standardmodells dar, da dadurch möglicherweise die Vorhersage des Rußvolumenbruchs in komplexen Brennkammersystemen verbessert werden kann (vgl. Kapitel 7). Sollte es möglich sein, den Ansatz von Kholghy et al. [147] derart zu vereinfachen, dass nicht für jede Rußklasse eine separate H/C-Gleichung zu lösen ist, befänden sich die zusätzlichen

Rechenkosten in einem vertretbaren Rahmen.

Im Hinblick auf turbulente Verbrennung besteht die Möglichkeit, höherwertige TCI-Modelle zu verwenden. Mit solchen Modellen kann die Feinstrukturkorrelation von Temperatur, Komponenten und Ruß im Detail untersucht werden, bei allerdings deutlich erhöhten Rechenkosten.

Validierungsdaten Die Entwicklung komplexer Rußmodelle erfordert umfangreichere Validierungsdaten als sie derzeit verfügbar sind. Insbesondere sind detaillierte Untersuchungen der Rußoxidation erforderlich, um die Abhängigkeit der Stoßeffizienz $\gamma_{\text{OH-ox}}$ von der Temperatur und weiteren möglichen Einflussgrößen besser zu verstehen. Neben Messungen der Rußmorphologie ist die gleichzeitige Kenntnis von Schlüsselkomponenten wie Acetylen, Benzol und PAHs von großer Bedeutung. Allerdings sind quantitative Messungen dieser Größen aufgrund der hohen experimentellen Komplexität insbesondere in Flammen eine Seltenheit.

Technische Verbrennungssysteme Zur Modellvalidierung im Hinblick auf technische Verbrennungssysteme wurde in Kapitel 7 eine Modellbrennkammer simuliert. Im Vergleich zu realen Systemen, wie zum Beispiel Flugzeugtriebwerksbrennkammern, weist diese Modellbrennkammer jedoch einige Vereinfachungen auf, welche die Rußverteilung beeinflussen können und daher in zukünftigen Arbeiten untersucht werden sollten. Dazu wären zunächst Experimente mit vorgeheizter Luft notwendig, um die in einer realen Brennkammer auftretenden Spitzentemperaturen zu erreichen. Die hohe Relevanz der Verbrennungstemperatur auf Ruß wurde in Abschnitt 5.2 demonstriert. Ferner sollten die in der Modellbrennkammer auftretenden Bedingungen (lokales Äquivalenzverhältnis, maximaler Rußvolumenbruch, etc.) repräsentativ für den realen Fall sein. In der Modellbrennkammer wurde mit Ethylen ein vergleichbar einfacher Brennstoff gewählt, der im Hinblick auf die Bildung von Rußvorläuferkomponenten andere Eigenschaften als Kerosin aufweist. Validierungsdaten für turbulente Drallflammen mit komplexen Brennstoffen, welche die Eigenschaften von Kerosin abbilden, sind daher dringend erforderlich. Da die Modellierung von flüssigen Brennstoffen sehr komplex ist und die Definition von Sprayrandbedingungen mit hohen Unsicherheiten behaftet ist, ist der Zwischenschritt über vorverdampfte Modellbrennstoffe sinnvoll. Zur Beschreibung flüssiger Brennstoffe stehen die von Eckel et al. [71] in THETA implementierten Verfahren zur Verfügung.

Um den in der vorliegenden Arbeit entwickelten Ansatz als validiertes Entwicklungstool für Verbrennungssysteme verwenden zu können, sind die Kopplung an einen Wärmeleitungscode zur Berechnung der Temperaturverteilung in den Brennkammerwänden sowie ein Wärmestrahlungsmodell, dass die Aufheizung der Brennkammerwände durch Rußstrahlung be-

schreibt, erforderlich. Diese Multiphysik-Simulationen erlauben die Berechnung des konjugierten Wärmeübergangs zwischen Fluid und Brennkammerwand und somit der thermischen Belastung der Brennkammerwände durch Rußstrahlung. Zur Validierung dieses gekoppelten Verfahrens können die kürzlich durchgeführten Oberflächentemperaturmessungen [197] dienen. Bei derart komplexen Simulationen sollten auch Möglichkeiten zur Optimierung der Rechenzeit in Betracht gezogen werden. Diesbezüglich ist die Reduktion von Reaktionsmechanismen durch numerische Optimierungsverfahren besonders vielversprechend [183, 251, 258].

Literaturverzeichnis

- [1] R. G. Abdal-Masseh, D. Bradley, M. N. Hamid und M. Lawes. “Lewis number effects on turbulent burning velocity”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 20 (1985), S. 505–512. DOI: 10.1016/s0082-0784(85)80539-7.
- [2] A. D. Abid, N. Heinz, E. D. Tolmachiff, D. J. Phares, C. S. Campbell und H. Wang. “On evolution of particle size distribution functions of incipient soot in premixed ethylene-oxygen-argon flames”. In: *Combustion and Flame* 154 (2008), S. 775–788.
- [3] A. D. Abid, E. D. Tolmachiff, D. J. Phares, H. Wang, Y. Liu und A. Laskin. “Size distribution and morphology of nascent soot in premixed ethylene flames with and without benzene doping”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 681–688. DOI: 10.1016/j.proci.2008.07.023.
- [4] *Aircraft Exhaust Nonvolatile Particle Matter Measurement Method Development*. Techn. Ber. AIR6037. SAE International, 2010. URL: <http://standards.sae.org/air6037/> (besucht am 19.06.2017).
- [5] P. Akridis und S. Rigopoulos. “Modelling of soot formation in laminar diffusion flames using a comprehensive CFD-PBE model with detailed gas-phase chemistry”. In: *Combustion Theory and Modelling* (2016), S. 1–14. DOI: 10.1080/13647830.2016.1213426.
- [6] J. Appel, H. Bockhorn und M. Frenklach. “Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons”. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 122–136. DOI: 10.1016/s0010-2180(99)00135-2.
- [7] C. P. Arana, M. Pontoni, S. Sen und I. K. Puri. “Field measurements of soot volume fractions in laminar partially premixed coflow ethylene/air flames”. In: *Combustion and Flame* 138 (2004), S. 362–372. DOI: 10.1016/j.combustflame.2004.04.013.
- [8] H. El-Asrag und S. Menon. “Large eddy simulation of soot formation in a turbulent non-premixed jet flame”. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 385–395. DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.09.003.

- [9] A. Attili, F. Bisetti, M. E. Mueller und H. Pitsch. “Formation, growth, and transport of soot in a three-dimensional turbulent non-premixed flame”. In: *Combustion and Flame* 161 (2014), S. 1849–1865. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.01.008.
- [10] M. Bachmann, W. Wiese und K. H. Homann. “PAH and aromers: Precursors of fullerenes and soot”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 26 (1996), S. 2259–2267. DOI: 10.1016/s0082-0784(96)80053-1.
- [11] M. Balthasar und M. Frenklach. “Detailed kinetic modeling of soot aggregate formation in laminar premixed flames”. In: *Combustion and Flame* 140 (2005), S. 130–145. DOI: 10.1016/j.combustflame.2004.11.004.
- [12] J. Bardina, J. Ferziger und W. Reynolds. “Improved subgrid-scale models for large-eddy simulation”. In: *Fluid Dynamics and Co-located Conferences*. American Institute of Aeronautics und Astronautics, Juli 1980. DOI: 10.2514/6.1980-1357.
- [13] R. S. Barlow, A. N. Karpetis, J. H. Frank und J. Y. Chen. “Scalar profiles and NO formation in laminar opposed-flow partially premixed methane flames”. In: *Combustion and Flame* 127 (2001), S. 2102–2118. DOI: 10.1016/s0010-2180(01)00313-3.
- [14] T. G. Benish. “PAH radical scavenging in fuel-rich premixed benzene flames”. Diss. Massachusetts Institute of Technology, 1999.
- [15] J. S. Bhatt und R. P. Lindstedt. “Analysis of the impact of agglomeration and surface chemistry models on soot formation and oxidation”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 713–720. DOI: 10.1016/j.proci.2008.06.201.
- [16] R. W. Bilger, S. H. Stårner und R. J. Kee. “On reduced mechanisms for methane-air combustion in nonpremixed flames”. In: *Combustion and Flame* 80 (1990), S. 135–149. DOI: 10.1016/0010-2180(90)90122-8.
- [17] F. Bisetti, G. Blanquart, M. Mueller und H. Pitsch. “On the formation and early evolution of soot in turbulent nonpremixed flames”. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 317–335. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.05.021.
- [18] J. D. Bittner und J. B. Howard. “Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 18 (1981), S. 1105–1116. DOI: 10.1016/s0082-0784(81)80115-4.
- [19] T. Blacha. “Effiziente Rußmodellierung in laminaren und turbulenten Flammen unterschiedlicher Brennstoffe”. Diss. Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt, Universität Stuttgart, 2012.

-
- [20] T. Blacha, M. Di Domenico, P. Gerlinger und M. Aigner. “Soot predictions in premixed and non-premixed laminar flames using a sectional approach for PAHs and soot”. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 181–193. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.07.006.
- [21] T. Blacha, M. Di Domenico, M. Köhler, P. Gerlinger und M. Aigner. “Soot modeling in a turbulent unconfined C₂H₄/air jet flame”. In: *Proceedings of the 49th AIAA Aerospace Science Meeting*. AIAA 2011-0114. 2011. DOI: 10.2514/6.2011-114.
- [22] T. Blacha, M. Di Domenico, M. Rachner, P. Gerlinger und M. Aigner. “Modeling of soot and NO_x in a full scale turbine engine combustor with detailed chemistry”. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2011: Power for Land, Sea and Air*. GT2011-45084. 2011.
- [23] H. Böhm, M. Braun-Unkhoff und P. Frank. “Investigations on initial soot formation at high pressures”. In: *Progress in Computational Fluid Dynamics* 3 (2003), S. 145–150. DOI: 10.1504/pcf.d.2003.003771.
- [24] M. Bolla, D. Farrace, Y. M. Wright und K. Boulouchos. “Modelling of soot formation in a heavy-duty diesel engine with conditional moment closure”. In: *Fuel* 117 (2014), S. 309–325. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.041.
- [25] U. Bonne, K. H. Homann und H. Gg. Wagner. “Carbon formation in premixed flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 10 (1965), S. 503–512. DOI: 10.1016/s0082-0784(65)80197-7.
- [26] I. G. Boxx, K. P. Geigle, D. C. Carter und W. Meier. “Effects of air staging on the dynamics of an ethylene-fueled gas turbine model combustor at elevated pressure”. In: *18th International Symposium on the Application of Laser and Imaging Techniques to Fluid Mechanics*. 2016.
- [27] O. Brandt, A. M. Rajathurai und P. Roth. “First observations on break-up of particle agglomerates in shock waves”. In: *Experiments in Fluids* 5 (1987), S. 86–94. DOI: 10.1007/BF00776178.
- [28] S. J. Brookes und J. B. Moss. “Measurements of soot production and thermal radiation from confined turbulent jet diffusion flames of methane”. In: *Combustion and Flame* 116 (1999), S. 49–61. DOI: 10.1016/S0010-2180(98)00027-3.
- [29] A. Burcat. *Ideal gas thermodynamic data in polynomial form for combustion and air pollution use*. <http://tx.technion.ac.il/~aer0201/>. (Besucht am 20.12.2015).

- [30] *Carbon Black – A Global Market Overview*. Techn. Ber. Industry Experts Report CP024, 2016. URL: <http://industry-experts.com/verticals/chemicals-and-materials/carbon-black-a-global-market-overview>.
- [31] M. J. Castaldi, N. M. Marinov, C. F. Mellius, J. Huang, S. M. Senkan, W. J. Pitz und C. K. Westbrook. “Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 26 (1996), S. 693–702. DOI: 10.1016/s0082-0784(96)80277-3.
- [32] *Chemical Workbench*. <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench>. (Besucht am 30. 11. 2016).
- [33] V. Chernov, Q. Zhang, M. J. Thomson und S. B. Dworkin. “Numerical investigations of soot formation mechanisms in partially-premixed ethylene-air co-flow flames”. In: *Combustion and Flame* 159 (2013), S. 2789–2798. DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.02.023.
- [34] H. Choi und P. Moin. “Grid-point requirements for large eddy simulation: Chapman’s estimates revisited”. In: *Physics of Fluids* 24 (2012), S. 011702. DOI: 10.1063/1.3676783.
- [35] A. J. Chorin. “Numerical solution of the Navier-Stokes equations”. In: *Mathematics of Computation* 22 (1968), S. 745–762. DOI: 10.1090/s0025-5718-1968-0242392-2.
- [36] A. J. Chorin. “On the convergence of discrete approximations to the Navier-Stokes equations”. In: *Mathematics of Computation* 23 (1969), S. 341–353. DOI: 10.1090/s0025-5718-1969-0242393-5.
- [37] A. Ciajolo, R. Barbella, A. Tregrossi und L. Bonfanti. “Spectroscopic and compositional signatures of PAH-loaded mixtures in the soot inception region of a premixed ethylene flame”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 27 (1998), S. 1481–1487. DOI: 10.1016/s0082-0784(98)80555-9.
- [38] O. Colin, F. Ducros, D. Veynante und T. Poinso. “A thickened flame model for large eddy simulations of turbulent premixed combustion”. In: *Physics of Fluids* 12 (2000), S. 1843–1863. DOI: 10.1063/1.870436.
- [39] G. Comte-Bellot und S. Corrsin. “Simple Eulerian time correlation of full-and narrow-band velocity signals in grid-generated, ‘isotropic’ turbulence”. In: *Journal of Fluid Mechanics* 48 (1971), S. 273–337. DOI: 10.1017/s0022112071001599.
- [40] A. W. Cook. “Determination of the constant coefficient in scale similarity models of turbulence”. In: *Physics of Fluids* 9 (1997), S. 1485–1484. DOI: 10.1063/1.869271.

-
- [41] A. W. Cook und J. J. Riley. “A subgrid model for equilibrium chemistry in turbulent flows”. In: *Physics of Fluids* 6 (1994), S. 2868–2870. DOI: 10.1063/1.868111.
- [42] J. Crank und P. Nicolson. “A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type”. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 43 (1947), S. 50–67. DOI: 10.1007/bf02127704.
- [43] C. T. Culbertson, S. C. Jacobson und J. M. Ramsey. “Diffusion coefficient measurements in microfluidic devices”. In: *Talanta* 56 (2002), S. 365–373. DOI: 10.1016/S0039-9140(01)00602-6.
- [44] C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*. 4. Auflage. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010.
- [45] A. D’Alessio, A. C. Barone, R. Cau, A. D’Anna und P. Minutolo. “Surface deposition and coagulation efficiency of combustion generated nanoparticles in the size range from 1 to 10 nm”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 2595–2603. DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.267.
- [46] A. D’Anna und J. H. Kent. “A model of particulate and species formation applied to laminar, nonpremixed flames for three aliphatic-hydrocarbon fuels”. In: *Combustion and Flame* 152 (2008), S. 573–587. DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.08.003.
- [47] A. D’Anna, M. Sirignano und J. Kent. “A model of particle nucleation in premixed ethylene flames”. In: *Combustion and Flame* 157 (2010), S. 2106–2115. DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.04.019.
- [48] L. Davidson. “How to evaluate the resolution of an LES of recirculating flow”. In: *Quality and Reliability of Large-Eddy Simulations II* 16 (2010), S. 269–286. DOI: 10.1007/978-94-007-0231-8_25.
- [49] L. Davidson. “Large eddy simulations: how to evaluate resolution”. In: *Journal of Heat and Fluid Flow* 30 (2009), S. 1016–1025. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2009.06.006.
- [50] S. M. De Bruyn Kops, J. J. Riley und G. Kosály. “Investigation of modeling for non-premixed turbulent combustion”. In: *Flow, Turbulence and Combustion* 60 (1998), S. 105–122.
- [51] S. Deng, M. E. Mueller, Q. N. Chan, N. H. Qamar, B. B. Dally, Z. T. Alwahabi und G. J. Nathan. “Hydrodynamic and chemical effects of hydrogen addition on soot evolution in turbulent nonpremixed bluff body ethylene flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 36 (2017), S. 807–814. DOI: 10.1016/j.proci.2016.09.004.

- [52] P. Deuffhard und M. Wulkow. “Computational treatment of polyreaction kinetics by orthogonal polynomials of a discrete variable”. In: *IMPACT of Computing in Science and Engineering* 1 (1989), S. 269–301. DOI: 10.1016/0899-8248(89)90013-x.
- [53] M. Di Domenico. “Numerical simulations of soot formation in turbulent flows”. Diss. Institute of Combustion Technology for Aerospace Engineering Universität Stuttgart, 2008.
- [54] M. Di Domenico, P. Gerlinger und M. Aigner. “Development and validation of a new soot formation model for gas turbine combustor simulations”. In: *Combustion and Flame* 157 (2010), S. 246–258. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.10.015.
- [55] M. Di Domenico, P. Gerlinger und M. Aigner. “Numerical investigation of soot formation in laminar ethylene-air diffusion flames”. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2007: Power for Land, Sea and Air*. GT2007-27118. 2007. DOI: 10.1115/gt2007-27118.
- [56] A. Di Lorenzo, A. D’Alessio, V. Cincotti, S. Masi, P. Menna und C. Venitozzi. “UV absorption, laser excited fluorescence and direct sampling in the study of the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in rich CH_4/O_2 flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 18 (1980), S. 485–491. DOI: 10.1016/s0082-0784(81)80054-9.
- [57] *DLR THETA-Code*. http://www.dlr.de/vt/desktopdefault.aspx/tabid-3082/4659_read-15475. (Besucht am 01.09.2016).
- [58] P. Donde, V. Raman, M. E. Mueller und H. Pitsch. “LES/PDF based modeling of soot-turbulence interactions in turbulent flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), S. 1183–1192. DOI: 10.1016/j.proci.2012.07.055.
- [59] J. B. Donnet, R. C. Bansal und M. J. Wang, Hrsg. *Carbon black*. Marcel Dekker Inc, 1993.
- [60] F. Dupoirieux, N. Bertier, C. Guin, K. P. Geigle, C. Eberle und P. Gerlinger. “Methodology for the numerical prediction of pollutant formation in gas turbine combustors and associated validation experiments”. In: *Aerospace Lab* 11 (2016), S. 1–20.
- [61] C. Duwig, K.-J. Nogenmyr, C. Chan und M. J. Dunn. “Large eddy simulations of a piloted lean premix jet flame using finite-rate chemistry”. In: *Combustion Theory and Modelling* 15 (2011), S. 537–568. DOI: 10.1080/13647830.2010.548531.
- [62] S. B. Dworkin, Q. Zhang, M. J. Thomson, N. A. Slavinskaya und U. Riedel. “Application of an enhanced PAH growth model to soot formation in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame”. In: *Combustion and Flame* 158 (2011), S. 1682–1695. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.01.013.

-
- [63] N. A. Eaves, S. B. Dworkin und M. J. Thomson. “The importance of reversibility in modeling soot nucleation and condensation processes”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015), S. 1787–1794. DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.036.
- [64] N. A. Eaves, M. J. Thomson und S. B. Dworkin. “The effect of conjugate heat transfer on soot formation modelling at elevated pressures”. In: *Combustion Science and Technology* 185 (2013), S. 1799–1819. DOI: 10.1080/00102202.2013.839554.
- [65] N. A. Eaves, A. Veshkini, C. Riese, Q. Zhang, S. B. Dworkin und M. J. Thomson. “A numerical study of high pressure, laminar, sooting, ethane-air coflow diffusion flames”. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 3179–3190. DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.03.017.
- [66] C. Eberle, T. Blacha, P. Gerlinger und M. Aigner. “Numerical simulations of soot and NO_x distributions in a full scale aero-engine combustor at two different flight altitudes”. In: *Proceedings of the 52nd AIAA Aerospace Sciences Meeting*. AIAA 2014-0132. 2014. DOI: 10.2514/6.2014-0132.
- [67] C. Eberle, P. Gerlinger und M. Aigner. “A sectional PAH model with reversible PAH chemistry for CFD soot simulations”. In: *Combustion and Flame* 179 (2017), S. 63–73. DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.01.019.
- [68] C. Eberle, P. Gerlinger und M. Aigner. “Large eddy simulations of a sooting lifted turbulent jet-flame”. In: *Proceedings of the 55th AIAA Aerospace Sciences Meeting*. AIAA 2014-0132. 2017. DOI: 10.2514/6.2017-1785.
- [69] C. Eberle, P. Gerlinger, K. P. Geigle und M. Aigner. “Numerical investigation of transient soot evolution processes in an aero-engine model combustor”. In: *Combustion Science and Technology* 187 (2015), S. 1841–1866. DOI: 10.1080/00102202.2015.1065254.
- [70] C. Eberle, P. Gerlinger, K. P. Geigle und M. Aigner. “Towards finite-rate chemistry large-eddy simulations of sooting swirl flames”. In: *Combustion Science and Technology* 190 (2018), S. 1194–1217. DOI: 10.1080/00102202.2018.1443444.
- [71] G. Eckel, T. Kolb, T. Kathrotia, M. Rachner, P. Le Clercq und M. Aigner. “LES of a reactive, multi-phase flow in the injector near-field of an entrained-flow gasifier”. In: *International Conference on Multiphase Flow (ICMF 2016)*. 2016.
- [72] D. E. Edwards, D. Y. Zubarev, W. A. Lester Jr. und M. Frenklach. “Pathways to soot oxidation: Reaction of OH with phenanthrene radicals”. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 118 (2014), S. 8606–8613. DOI: 10.1021/jp5033178.

- [73] J. R. Edwards, J. A. Boles und R. A. Baurle. “Large-eddy/Reynolds-averaged Navier-Stokes simulation of a supersonic reacting wall jet”. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 1127–1138. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.10.009.
- [74] J. G. M. Eggels, F. Unger, M. H. Weiss, J. Westerweel, R. J. Adrian, R. Friedrich und F. T. M. Nieuwstadt. “Fully developed turbulent pipe flow: a comparison between direct numerical simulation and experiment”. In: *Journal of Fluid Mechanics* 268 (1994), S. 175–210. DOI: 10.1017/s002211209400131x.
- [75] F. N. Egolfopoulos, D. L. Zhu und C. K. Law. “Experimental and numerical determination of laminar flame speeds: Mixtures of C2-hydrocarbons with oxygen and nitrogen”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 23 (1991), S. 471–478. DOI: 10.1016/s0082-0784(06)80293-6.
- [76] A. Emelianov, A. Eremin, E. Gurentsov, E. Mikheyeva und M. Yurischev. “Experimental study of soot size decrease with the pyrolysis temperature rise”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015), S. 1753–1760. DOI: 10.1016/j.proci.2014.08.030.
- [77] A. V. Eremin. “Formation of carbon nanoparticles from the gas phase in show waves”. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012), S. 1–40.
- [78] A. Favre. “Equations des gaz turbulents compressibles”. In: *Journal de Mechanique* 4 (1965), S. 361–395.
- [79] *Feinstaub*. Umweltbundesamt. URL: <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/feinstaub> (besucht am 19.06.2017).
- [80] C. P. Fenimore und G. W. Jones. “Oxidation of soot by hydroxyl radicals”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 71 (1967), S. 593–597. DOI: 10.1021/j100862a021.
- [81] L. Figura und A. Gomez. “Structure of incipiently sooting ethylene-nitrogen counterflow diffusion flames at high pressures”. In: *Combustion and Flame* 161 (2014), S. 1587–1603. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.11.023.
- [82] H. Forkel und J. Janicka. “Large-eddy simulation of a turbulent hydrogen diffusion flame”. In: *Flow, Turbulence and Combustion* 65 (2000), S. 163–175.
- [83] B. Franzelli, E. Riber, B. Cuenot und M. Ihme. “Numerical modeling of soot production in aero-engine combustors using large eddy simulations”. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2015: Power for Land, Sea and Air*. GT2015-43630. 2015. DOI: 10.1115/gt2015-43630.

-
- [84] M. Frenklach und S. J. Harris. “Aerosol dynamics modeling using the method of moments”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 118 (1987), S. 252–261. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90454-1.
- [85] M. Frenklach und H. Wang. “Detailed mechanism and modeling of soot particle formation”. In: *Soot Formation in Combustion*. Hrsg. von H. Bockhorn. Springer Verlag, 1994. DOI: 10.1007/978-3-642-85167-4_10.
- [86] M. Frenklach und H. Wang. “Detailed modeling of soot particle nucleation and growth”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 23 (1990), S. 1559–1556. DOI: 10.1016/s0082-0784(06)80426-1.
- [87] Friedlander. *Smoke, dust and haze: Fundamentals of aerosol behavior*. Wiley-Interscience, 1977. DOI: 10.1063/1.3037714.
- [88] J. Fröhlich. *Large Eddy Simulation turbulenter Strömungen*. Teubner Verlag, 2006. DOI: 10.1007/978-3-8351-9051-1.
- [89] J. Fröhlich und D. von Terzi. “Hybrid LES/RANS methods for the simulation of turbulent flows”. In: *Progress in Aerospace Sciences* 44 (2008), S. 349–377. DOI: 10.1016/j.paerosci.2008.05.001.
- [90] N. A. Fuchs. *The Mechanics of Aerosols*. Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [91] J. A. Fulton, J. R. Edwards, A. Cutler, J. McDaniel und C. Goynes. “Turbulence/chemistry interactions in a ramp-stabilized supersonic hydrogen-air diffusion flame”. In: *Combustion and Flame* 174 (2016), S. 152–165. DOI: 10.2514/6.2014-0627.
- [92] K. P. Geigle. *Details on the experimental data*. ISF Workshop. URL: https://www.adelaide.edu.au/cet/isfworkshop/docs/info_v7.txt (besucht am 20.10.2017).
- [93] K. P. Geigle, R. Hadeef und W. Meier. “Soot formation and flame characterization of an aero-engine model combustor at elevated pressure”. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2013: Power for Land, Sea and Air*. GT2013-95316. 2013.
- [94] K. P. Geigle, R. Hadeef und W. Meier. “Soot formation and flame characterization of an aero-engine model combustor burning ethylene at elevated pressure”. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 136 (2014), S. 021505. DOI: 10.1115/jgt2013-95316.
- [95] K. P. Geigle, R. Hadeef, M. Stöhr und W. Meier. “Flow field characterization of pressurized sooting swirl flames and relation to soot distributions”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 36 (2017), S. 3917–3924. DOI: 10.1016/j.proci.2016.09.024.

- [96] K. P. Geigle, M. Köhler, W. O’Loughlin und W. Meier. “Investigation of soot formation in pressurized swirl flames by laser measurements of temperature, flame structures and soot concentrations”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015), S. 3373–3380. DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.135.
- [97] K. P. Geigle, W. O’Loughlin, R. Hadeff und W. Meier. “Visualization of soot inception in turbulent pressurized flames by simultaneous measurement of laser-induced fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons and laser-induced incandescence, and correlation to OH distributions”. In: *Applied Physics B* 119 (2015), S. 717–730. DOI: 10.1007/s00340-015-6075-3.
- [98] K. P. Geigle, Y. Schneider-Kühnle, M. S. Tsurikov, R. Hadeff, R. Lückerrath, V. Krüger, W. Stricker und M. Aigner. “Investigation of laminar pressurized flames for soot model validation using SV-CARS and LII”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 1645–1653. DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.158.
- [99] K. P. Geigle, J. Zerbs, M. Köhler, M. Stöhr und W. Meier. “Experimental analysis of soot formation and oxidation in a gas turbine model combustor using laser diagnostics”. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 133 (2011), S. 121503. DOI: 10.1115/gt2011-45611.
- [100] F. Gelbard und J. H. Seinfeld. “Simulation of multicomponent aerosol dynamics”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 78 (1980), S. 485–501. DOI: 10.1016/0021-9797(80)90587-1.
- [101] P. Gerlinger. “Investigation of an assumed PDF approach for finite-rate chemistry”. In: *Combustion Science and Technology* 175 (2003), S. 841–872. DOI: 10.2514/6.2002-166.
- [102] P. Gerlinger. *Numerische Verbrennungssimulation*. Springer Verlag, 2005. DOI: 10.1007/3-540-27535-5.
- [103] P. Gerlinger, H. Möbus und D. Brüggemann. “An implicit multigrid method for turbulent combustion”. In: *Journal of Computational Physics* 167 (2001), S. 247–276. DOI: 10.1006/jcph.2000.6671.
- [104] M. Germano, A. Maffio, S. Sello und G. Mariotti. “On the extension of the dynamic modelling procedure to turbulent reacting flows”. In: *Direct and Large-Eddy Simulation II: Proceedings of the ERCOFTAC Workshop held in Grenoble, France, 16-19 September 1996*. Hrsg. von Jean-Pierre Cholle, Peter R. Voke und Leonhard Kleiser. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997, S. 291–300. DOI: 10.1007/978-94-011-5624-0_27.

-
- [105] M. Germano, U. Piomelli, P. Moin und W. H. Cabot. “A dynamic subgrid-scale eddy viscosity model”. In: *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics* 3 (1991), S. 1760–1765. DOI: 10.1063/1.857955.
- [106] L. Y. M. Gicquel, G. Staffelbach und T. Poinso. “Large eddy simulation of gaseous flames in gas turbine combustion chambers”. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012), S. 782–817. DOI: 10.1016/j.pecs.2012.04.004.
- [107] S. S. Girimaji. “Assumed β -pdf model for turbulent mixing: validation and extension to multiple scalar mixing”. In: *Combustion Science and Technology* 78 (1991), S. 177–196. DOI: 10.1080/00102209108951748.
- [108] M. Grader, C. Eberle, P. Gerlinger und M. Aigner. “LES of a pressurized, sooting, aero-engine model combustor at different equivalence ratios with a sectional approach for PAHs and soot”. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2018: Power for Land, Sea and Air*. GT2018-75254. 2018. DOI: 10.1115/gt2018-75254.
- [109] W. J. Grieco, A. L. Lafleur, K. C. Swallow, H. Richter, K. Taghizadeh und J. B. Howard. “Fullerenes and PAH in low-pressure premixed benzene/oxygen flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 27 (1998), S. 1669–1675. DOI: 10.1016/s0082-0784(98)80006-4.
- [110] J. Griesheimer und K. H. Homann. “Large-molecules, radicals, ions, and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 27 (1998), S. 1753–1759. DOI: 10.1016/s0082-0784(98)80016-7.
- [111] W. L. Grosshandler. *RADICAL. A narrow-band model for radiation calculations in a combustion environment*. Techn. Ber. NIST Technical note 1402, 1993. DOI: 10.6028/nist.tn.1402.
- [112] D. Gu, Z. Sun, B. B. Dally, P. R. Medwell, Z. T. Alwahabi und G. J. Nathan. “Simultaneous measurements of gas temperature, soot volume fraction and primary particle diameter in a sooting lifted turbulent ethylene/air non-premixed flame”. In: *Combustion and Flame* 179 (2017), S. 33–50. DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.01.017.
- [113] Ö. L. Gülder. “Turbulent premixed flame propagation models for different combustion regimes”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 23 (1991), S. 743–750. DOI: 10.1016/s0082-0784(06)80325-5.
- [114] H. Guo, P. M. Anderson und P. B. Sunderland. “Optimized rate expressions for soot oxidation by OH and O₂”. In: *Fuel* 172 (2016), S. 248–252. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.030.

- [115] H. Guo und G. J. Smallwood. “The interaction between soot and NO formation in a laminar axisymmetric coflow ethylene/air diffusion flame”. In: *Combustion and Flame* 149 (2007), S. 225–233. DOI: 10.1016/j.combustflame.2006.11.006.
- [116] W. Hackbusch. *Multi-Grid Methods and Applications*. Springer, 1985.
- [117] S. J. Harris und I. M. Kennedy. “The coagulation of soot particles with van der Waals forces”. In: *Combustion Science and Technology* 59 (1988), S. 443–454. DOI: 10.1080/00102208808947110.
- [118] A. Hasmy, M. Foret, E. Anglaret, J. Pelous, R. Vacher und R. Jullien. “Small-angle neutron scattering of aerogels: simulations and experiments”. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 186 (1995), S. 118–130. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00046-1.
- [119] M. I. Hassan, K. T. Aung, O. C. Kwon und G. M. Faeth. “Properties of laminar premixed hydrocarbon/air flames at various pressures”. In: *Journal of Propulsion and Power* 14 (1998), S. 479–488. DOI: 10.2514/2.5304.
- [120] M. Haudiquert, A. Cessou, D. Stepowski und A. Coppalle. “OH and soot concentration measurements in a high-temperature laminar diffusion flame”. In: *Combustion and Flame* 111 (1997), S. 338–349. DOI: 10.1016/s0010-2180(97)00003-5.
- [121] F. Hempert. “Large Eddy Simulation elementarer, turbulenter Strömungskonfigurationen”. Diplomarbeit. Institut für Aerodynamik und Gasdynamik, 2013.
- [122] R. Hessel, R. Reitz, M. Musculus, J. O’Connor und D. Flowers. “A CFD study of post injection influences on soot formation and oxidation under diesel-like operating conditions”. In: *SAE International Journal of Engines* 7 (2014), S. 694–713. DOI: 10.4271/2014-01-1256.
- [123] E. Hodzic, E. Alenius, C. Duwig, R. S. Szasz und L. Fuchs. “A large eddy simulation study of bluff body flame dynamics approaching blow-off”. In: *Combustion Science and Technology* 189 (2017), S. 1107–1137. DOI: 10.1080/00102202.2016.1275592.
- [124] K. H. Homann und H. Gg. Wagner. “Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 11 (1967), S. 371–379. DOI: 10.1016/s0082-0784(67)80161-9.
- [125] J. Houston Miller. “The kinetics of polynuclear aromatic hydrocarbon agglomeration in flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 23 (1991), S. 91–98. DOI: 10.1016/s0082-0784(06)80246-8.

-
- [126] M. Ihme und H. Pitsch. “Modeling of radiation and nitric oxide formation in turbulent nonpremixed flames using a flamelet/progress variable formulation”. In: *Physics of Fluids* 20 (2008), S. 055110. DOI: 10.1063/1.2911047.
- [127] M. Ihme und H. Pitsch. “Prediction of extinction and reignition in nonpremixed flames using a flamelet/progress variable model 2. Application in LES of Sandia flames D and E”. In: *Combustion and Flame* 155 (2008), S. 90–107.
- [128] G. Inci, A. Kronenburg, R. Weeber und D. Pflüger. “Langevin dynamics simulation of transport and aggregation of soot nano-particles in turbulent flows”. In: *Flow, Turbulence and Combustion* (2017), S. 1–21. ISSN: 1573-1987. DOI: 10.1007/s10494-016-9797-3.
- [129] E. Ivanova. “Numerical simulations of turbulent mixing in complex flows”. Diss. Universität Stuttgart, 2012.
- [130] E. Ivanova, B. Noll und M. Aigner. “Computational Modeling of Turbulent Mixing of a Transverse Jet”. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 133 (2011), S. 021505. DOI: 10.1115/gt2010-22764.
- [131] E. Ivanova, B. Noll und M. Aigner. “RANS and LES of turbulent mixing in confined swirling and non-swirling jets”. In: *Proceedings of the 6th AIAA Theoretical Fluid Mechanics Conference*. AIAA 2011-3934. 2011. DOI: 10.2514/6.2011-3934.
- [132] S. S. Iyer, T. A. Litzinger, S. Y. Lee und R. J. Santoro. “Determination of soot scattering coefficient from extinction and three-angle scattering in a laminar diffusion flame”. In: *Combustion and Flame* 140 (2007), S. 206–216. DOI: 10.1016/j.combustflame.2006.11.009.
- [133] E. J. Jensen und O. B. Toon. “The potential impact of soot particles from aircraft exhaust on cirrus clouds”. In: *Geophysical Research Letters* 24 (1997), S. 249–252. DOI: 10.1016/b978-008042030-1/50207-9.
- [134] C. Jiménez, F. Ducros, B. Cuenot und B. Bédard. “Subgrid scale variance and dissipation of a scalar field in large eddy simulations”. In: *Physics of Fluids* 13 (2001), S. 1748–1754. DOI: 10.1063/1.1366668.
- [135] J. Jiménez, A. Linán, M. M. Rogers und F. J. Higuera. “A priori testing of subgrid models for chemically reacting non-premixed shear flows”. In: *Journal of Fluid Mechanics* 349 (1997), S. 149–171.

- [136] G. Jomaas, X. L. Zheng, D. L. Zhu und C. K. Law. “Experimental Determination of counterflow ignition temperatures and laminar flame speeds of C₂-C₃ hydrocarbons at atmospheric and elevated pressures”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 193–200. DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.228.
- [137] R. K. A. Kailasanathan, E. K. Book, T. Fang und W. L. Roberts. “Hydrocarbon species concentrations in nitrogen diluted ethylene-air laminar jet diffusion flames at elevated pressures”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), S. 1035–1043. DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.148.
- [138] R. K. A. Kailasanathan, T. L. B. Yelverton, T. Fang und W. L. Roberts. “Effect of diluents on soot precursor formation and temperature in ethylene laminar diffusion flames”. In: *Combustion and Flame* 160 (2013), S. 656–670. DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.11.004.
- [139] A. E. Karataş und Ö. L. Gülder. “Soot formation in high pressure laminar diffusion flames”. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012), S. 818–845. DOI: 10.1016/j.pecs.2012.04.003.
- [140] B. Kärcher (ed.) *Particles and cirrus clouds*. Techn. Ber. http://www.pa.op.dlr.de/pazi/DLR-Mitteilung_2008-01.pdf. German Aerospace Center, 2008. (Besucht am 02.12.2015).
- [141] A. Kazakov und M. Frenklach. “Dynamic modeling of soot particle coagulation and aggregation: implementation with the method of moments and application to high-pressure laminar premixed flames”. In: *Combustion and Flame* 114 (1998), S. 484–501. DOI: 10.1016/s0010-2180(97)00322-2.
- [142] A. Kazakov, H. Wang und M. Frenklach. “Detailed modeling of soot formation in laminar premixed ethylene flames at a pressure of 10 bar”. In: *Combustion and Flame* 100 (1995), S. 111–120. DOI: 10.1016/0010-2180(94)00086-8.
- [143] A. Kempf, R. P. Lindstedt und J. Janicka. “Large-eddy simulation of a bluff-body stabilized nonpremixed flame”. In: *Combustion and Flame* 144 (2006), S. 170–189. DOI: 10.1016/j.combustflame.2005.07.006.
- [144] A. Kempf, W. Malalasekera, K. K. J. Ranga-Dinesh und O. Stein. “Large eddy simulations of swirling non-premixed flames with flamelet models: a comparison of numerical methods”. In: *Flow, Turbulence and Combustion* 81 (2008), S. 523–561. DOI: 10.1007/s10494-008-9147-1.
- [145] I. M. Kennedy. “Models of soot formation and oxidation”. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 23 (1997), S. 95–132. DOI: 10.1016/s0360-1285(97)00007-5.

-
- [146] I. M. Kennedy, C. Yam, D. C. Rapp und R. J. Santoro. “Modeling and measurements of soot and species in a laminar diffusion flame”. In: *Combustion and Flame* 107 (1996), S. 368–382. DOI: 10.1016/s0010-2180(96)00092-2.
- [147] M. R. Kholghy, A. Veshkini und M. J. Thomson. “The core-shell internal nanostructure of soot - a criterion to model soot maturity”. In: *Carbon* 100 (2016), S. 508–536. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.01.022.
- [148] M. Kholghy, M. Saffaripour, C. Yip und M. J. Thomson. “The evolution of soot morphology in a Laminar coflow diffusion flame of a surrogate for jet A-1 surrogate”. In: *Combustion and Flame* 160 (2013), S. 2119–2130.
- [149] A. Khosousi und S. B. Dworkin. “Detailed modelling of soot oxidation by O_2 and OH in laminar diffusion flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2014), S. 1903–1910. DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.152.
- [150] A. Khosousi und S. B. Dworkin. “Soot surface reactivity during surface growth and oxidation in laminar diffusion flames”. In: *Combustion and Flame* 162 (2015), S. 4523–4532. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.09.005.
- [151] C. H. Kim, A. M. El-Leathy, F. Xu und G. M. Faeth. “Soot surface growth and oxidation in laminar diffusion flames at pressures of 0.1-1.0 atm”. In: *Combustion and Flame* 136 (2004), S. 191–207. DOI: 10.1016/j.combustflame.2003.09.017.
- [152] C. H. Kim, F. Xu und G. M. Faeth. “Surface growth and oxidation at pressures up to 8.0 atm in laminar nonpremixed and partially premixed flames”. In: *Combustion and Flame* 152 (2008), S. 301–316.
- [153] W. Koch. “Über die Koagulation von Aerosolen und ihre Bedeutung für Umwelt und Verfahrenstechnik”. Dissertation. Universität Clausthal, 1996.
- [154] M. Köhler, I. Boxx, K. P. Geigle und W. Meier. “Simultaneous planar measurements of soot structure and velocity”. In: *Applied Physics B* 103 (2011), S. 271–279.
- [155] M. Köhler, K. P. Geigle, T. Blacha, P. Gerlinger und W. Meier. “Experimental characterization and numerical simulation of a sooting lifted turbulent jet diffusion flame”. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 2620–2635. DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.01.015.
- [156] M. Köhler, K. P. Geigle, W. Meier, B. M. Crosland, K. A. Thomson und G. J. Smallwood. “Sooting turbulent jet flame: characterization and quantitative soot measurements”. In: *Applied Physics B* 104 (2011), S. 409–425. DOI: 10.1007/s00340-011-4373-y.

- [157] H. Koo, M. Hassanaly, V. Raman, M. E. Mueller und K. P. Geigle. “Large-eddy simulation of soot formation in a model gas turbine combustor”. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 139 (2016), S. 031503. DOI: 10.1115/gt2016-57952.
- [158] Ü. Ö. Köylü, C. McEnally, D. Rosner und L. Pfefferle. “Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame”. In: *Combustion and Flame* 110 (1997), S. 494–507. DOI: 10.1016/0010-2180(93)90043-3.
- [159] Ü. Ö. Köylü, Y. Xing und D. E. Rosner. “Fractal morphology analysis of combustion-generated aggregates using angular light scattering and electron microscope images”. In: *Langmuir* 11 (1995), S. 4848–4854. DOI: 10.1021/la00012a043.
- [160] A. Kronenburg, R. W. Bilger und J. H. Kent. “Modeling soot formation in turbulent methane air jet diffusion flames”. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 24–40. DOI: 10.1016/s0010-2180(99)00146-7.
- [161] A. Kronenburg und O. T. Stein. “LES-CMC of a partially premixed, turbulent dimethyl ether jet diffusion flame”. In: *Flow, Turbulence and Combustion* 98 (2017), S. 803–816. DOI: 10.1007/s10494-016-9788-4.
- [162] R. Kurose, N. Takagaki, T. Michioka, N. Kohno und S. Komori. “Subgrid scale scalar variance in high-Schmidt number turbulence”. In: *AIChE Journal* 58 (2012), S. 377–384. DOI: 10.1002/aic.12591.
- [163] G. Lecocq, D. Poitou, I. Hernández, F. Duchaine, E. Riber und B. Cuenot. “A methodology for soot prediction including thermal radiation in complex Industrial burners”. In: *Flow, Turbulence and Combustion* 92 (2014), S. 947–970. DOI: 10.1007/s10494-014-9536-6.
- [164] W. Lee und Y. D. Na. “Soot study in laminar diffusion flames at elevated pressure using two-color pyrometry and Abel inversion”. In: *JSME International Journal* 43 (2000), S. 550–555. DOI: 10.1299/jsmeb.43.550.
- [165] K. M. Leung, R. P. Lindstedt und W. P. Jones. “A simplified reaction mechanism for soot formation in nonpremixed flames”. In: *Combustion and Flame* 87 (1991), S. 289–305. DOI: 10.1016/0010-2180(91)90114-q.
- [166] D. O. Lignell, J. C. Hewson und J. H. Chen. “A-priori analysis of conditional moment closure modeling of a temporal ethylene jet flame with soot formation using direct numerical simulation”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009), S. 1491–1498. DOI: 10.1016/j.proci.2008.07.007.

-
- [167] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein und P. Meakin. “Universality in colloid aggregation”. In: *Nature* 339.622 (Juni 1989), S. 360–362. DOI: 10.1038/339360a0.
- [168] F. Liu, H. Guo, G. J. Smallwood und Ö. L. Gülder. “Numerical modelling of soot formation and oxidation in laminar coflow non-smoking and smoking ethylene diffusion flames”. In: *Combustion Theory and Modelling* 7 (2003), S. 301–315. DOI: 10.1088/1364-7830/7/2/305.
- [169] J. M. Lourier, A. Huber, B. Noll und M. Aigner. “Numerical Analysis of Indirect Combustion Noise Generation Within a Subsonic Nozzle”. In: *AIAA Journal* 52 (2014), S. 2114–2116. DOI: 10.2514/1.j052755.
- [170] J. M. Lourier, B. Noll und M. Aigner. “Extension of a compressible pressure-based solver for reacting flows”. In: *Proceedings of the 19th AIAA/CEAS Aeroacoustics Conference*. AIAA 2013-2101. 2013. DOI: 10.2514/6.2013-2101.
- [171] M. Lourier, C. Eberle, B. Noll und M. Aigner. “Influence of turbulence-chemistry interaction modeling on the structure and the stability of a swirl-stabilized flame”. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2015: Power for Land, Sea and Air*. GT2015-43174. 2015. DOI: 10.1115/gt2015-43174.
- [172] B. B. Mandelbrot. *The fractal geometry of nature*. W. H. Freeman und Co., 1982.
- [173] S. L. Manzello, D. B. Lenhert, A. Yozgatligil, M. T. Donovan, G. W. Mulholland, M. R. Zachariah und W. Tsang. “Soot particle size distributions in a well stirred reactor/plug flow reactor”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 675–683. DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.013.
- [174] P. Markatou, H. Wang und M. Frenklach. “A computational study of sooting limits in laminar premixed flames of ethane, ethylene, and acetylene”. In: *Combustion and Flame* 93 (1993), S. 467–682. DOI: 10.1016/0010-2180(93)90146-t.
- [175] F. Mauss. “Entwicklung eines kinetischen Modells der Rußbildung mit schneller Polymerisation”. Diss. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1998.
- [176] B. J. McBride, S. Gordon und M. A. Reno. *Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species*. Techn. Ber. NASA Lewis Research Center, 1993.
- [177] R. McDermott und S. B. Pope. “A particle formulation for treating differential diffusion in filtered density function methods”. In: *Journal of Computational Physics* 226 (2007), S. 947–993. DOI: 10.1016/j.jcp.2007.05.006.

- [178] C. S. McEnally und L. D. Pfefferle. “Experimental study of nonfuel hydrocarbons and soot in coflowing partially premixed ethylene air flames”. In: *Combustion and Flame* 121 (2000), S. 575–592. DOI: 10.1016/s0010-2180(99)00174-1.
- [179] J. T. McKinnon und J. B. Howard. “The roles of PAH and acetylene in soot nucleation and growth”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 24 (1992), S. 965–971. DOI: 10.1016/s0082-0784(06)80114-1.
- [180] C. M. Megaridis und R. A. Dobbins. “Comparison of soot growth and oxidation in smoking and non-smoking ethylene diffusion flames”. In: *Combustion Science and Technology* 66 (1989), S. 1–16. DOI: 10.1080/00102208908947136.
- [181] R. S. Mehta, D. C. Haworth und M. F. Modest. “An assessment of gas-phase reaction mechanisms and soot models for laminar atmospheric-pressure ethylene-air flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 157 (2009), S. 982–994. DOI: 10.1016/j.proci.2008.06.149.
- [182] R. S. Mehta, D. C. Haworth und M. F. Modest. “Composition PDF/photon Monte Carlo modeling of moderately sooting turbulent jet flames”. In: *Combustion and Flame* 157 (2010), S. 982–994. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.11.009.
- [183] T. Methling, M. Braun-Unkhoff und U. Riedel. “A novel linear transformation model for the analysis and optimisation of chemical kinetics”. In: *Combustion Theory and Modelling* 21 (2017), S. 503–528. DOI: 10.1080/13647830.2016.1251616.
- [184] P. Moin und J. Kim. “Numerical investigation of turbulent channel flow”. In: *Journal of Fluid Mechanics* 118 (1982), S. 341–377. DOI: 10.1017/s0022112082001116.
- [185] N. Morgan, M. Kraft, M. Balthasar, D. Wong, M. Frenklach und P. Mitchell. “Numerical simulations of soot aggregation in premixed laminar flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 693–700. DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.021.
- [186] S. Mosbach, M. S. Celnik, A. Raj, M. Kraft, H. R. Zhang, S. Kubo und K. Kim. “Towards a detailed soot model for internal combustion engines”. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 1156–1165. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.01.003.
- [187] V. Moureau, C. Bérat und H. Pitsch. “An efficient semi-implicit compressible solver for large-eddy simulations”. In: *Journal of Computational Physics* 226 (2007), S. 1256–1270. DOI: 10.1016/j.jcp.2007.05.035.
- [188] M. E. Mueller, G. Blanquart und H. Pitsch. “Hybrid method of moments for modeling soot formation and growth”. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 1143–1155. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.01.025.

-
- [189] M. E. Mueller, Q. N. Chan, N. H. Qamar, B. B. Dally, H. Pitsch, Z. T. Alwahabi und G. J. Nathan. “Experimental and computational study of soot evolution in a turbulent nonpremixed bluff body ethylene flame”. In: *Combustion and Flame* 160 (2013), S. 1298–1309. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.02.010.
- [190] M. E. Mueller und H. Pitsch. “Large eddy simulation of soot evolution in an aircraft combustor”. In: *Physics of Fluids* 25 (2013), S. 110812. DOI: 10.1063/1.4819347.
- [191] M. E. Mueller und H. Pitsch. “Large eddy simulation subfilter modeling of soot-turbulence interactions”. In: *Physics of Fluids* 23 (2011), S. 115104. DOI: 10.1063/1.3657826.
- [192] M. E. Mueller und H. Pitsch. “LES model for sooting turbulent nonpremixed flames”. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 2166–2180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.02.001.
- [193] H. Mühlenweg, A. Gutsch, A. Schild und S. E. Pratsinis. “Process simulation of gas-to-particle-synthesis via population balances: Investigation of three models”. In: *Chemical Engineering Science* 57 (2002), S. 2305–2322. DOI: 10.1016/s0009-2509(02)00119-7.
- [194] U. C. Müller. “Der Einfluß von Strahlungsverlusten auf die thermische NO-Bildung in laminaren CO-H₂-Diffusionsflammen”. Magisterarb. RWTH Aachen, 1989.
- [195] J. Nagle und R. F. Strickland-Constable. “Oxidation of carbon between 1000-2000°C”. In: *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon* 1 (1962), S. 154–164.
- [196] M. Nakamura, S. Koda und K. Akita. “Sooting behavior and radiation in methanol/benzene/air diffusion flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 19 (1982), S. 1395–1401. DOI: 10.1016/s0082-0784(82)80316-0.
- [197] P. Nau, Z. Yin, K. P. Geigle und W. Meier. “Wall temperature measurements at high pressures and temperatures in sooting flames in a gas turbine model combustor”. In: *Applied Physics B* 123 (2017), S. 279. DOI: 10.1007/s00340-017-6856-y.
- [198] S. Navarro-Martinez und A. Kronenburg. “Flame Stabilization Mechanisms in Lifted Flames”. In: *Flow, Turbulence and Combustion* 87.2 (2011), S. 377–406. DOI: 10.1007/s10494-010-9320-1.
- [199] K. G. Neoh, J. B. Howard und A. F. Sarofim. “Soot oxidation in flames”. In: *Particulate Carbon*. Hrsg. von D.C. Siegla. Springer Verlag, 1981, S. 261–282. DOI: 10.1007/978-1-4757-6137-5_9.
- [200] F. Nicoud und F. Ducros. “Subgrid-scale stress modelling based on the square of the velocity gradient tensor”. In: *Flow, Turbulence and Combustion* 62 (1999), S. 183–200.

- [201] H. Oertel und L. Prandtl. *Prandtl-Führer durch die Strömungslehre*. Vieweg, 2001. ISBN: 9783528382094. DOI: 10.1007/978-3-322-94254-8.
- [202] P. Oßwald, R. Whitside, J. Schäffer und M. Köhler. “An experimental flow reactor study of the combustion kinetics of terpenoid jet fuel compounds: Farnesane, p-menthane and p-cymene”. In: *Fuel* 187 (2017), S. 43–50. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.09.035.
- [203] S. Patankar. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Taylor & Francis, 1980.
- [204] E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng und S. M. Kresta. *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*. John Wiley & Sons, 2004.
- [205] A. Petzold, J. Ström, S. Ohlsson und F. P. Schröder. “Elemental composition and morphology of ice-crystal residual particles in cirrus clouds and contrails”. In: *Atmospheric Research* 49 (1998), S. 21–34. DOI: 10.1016/s0169-8095(97)00083-5.
- [206] A. Petzold, J. Ström, F. P. Schröder und B. Kärcher. “Carbonaceous aerosol in jet engine exhaust: emission characteristics and implications for heterogeneous chemical reactions”. In: *Atmospheric Environment* 33 (1999), S. 2689–2698. DOI: 10.1016/s1352-2310(98)00314-8.
- [207] C. D. Pierce und P. Moin. “Progress-variable approach for large-eddy simulation of non-premixed combustion”. In: *Journal of Fluid Mechanics* 504 (2004), S. 73–97.
- [208] U. Piomelli und J. Liu. “Large-eddy simulation of rotating channel flows using a localized dynamic model”. In: *Physics of Fluids* 7 (1995), S. 839–848. DOI: 10.1063/1.868607.
- [209] H. Pitsch. “Large-eddy simulation of turbulent combustion”. In: *The Annual Reviews of Fluid Mechanics* 38 (2006), S. 453–4582. DOI: 10.1146/annurev.fluid.38.050304.092133.
- [210] H. Pitsch, E. Riesmeier und N. Peters. “Unsteady flamelet modeling of soot formation in turbulent diffusion flames”. In: *Combustion Science and Technology* 158 (2000), S. 389–406. DOI: 10.1080/00102200008947342.
- [211] H. Pitsch und H. Steiner. “Large-eddy simulation of a turbulent piloted methane/air diffusion flame (Sandia flame D)”. In: *Physics of Fluids* 12 (2000), S. 2541–2554. DOI: 10.1063/1.1288493.
- [212] T. Poinso und D. Veynante. *Theoretical and numerical combustion*. Edwards, 2005.

-
- [213] C. J. Pope und J. B. Howard. “Simultaneous particle and molecule modeling (SPAMM): An approach for combining sectional aerosol equations and elementary gas-phase reactions”. In: *Aerosol Science and Technology* 27 (1997), S. 73–94. DOI: 10.1080/02786829708965459.
- [214] S. B. Pope. “Small scales, many species and the manifold challenges of turbulent combustion”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), S. 1–31. DOI: 10.1016/j.proci.2012.09.009.
- [215] S. B. Pope. “Ten questions concerning the large eddy simulation of turbulent flows”. In: *New Journal of Physics* 6 (2004), S. 1–24.
- [216] A. S. Potturi und J. R. Edwards. “Large-eddy/Reynolds averaged Navier-Stokes simulation of cavity-stabilized ethylene combustion”. In: *Combustion and Flame* 162 (2015), S. 1176–1192. DOI: 10.2514/6.2014-2095.
- [217] *Proceedings of the Third International Sooting Flame Workshop*. Seoul, Korea, 2016.
- [218] R. Puri, T. F. Richardson, R. J. Santoro und R. A. Dobbins. “Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame”. In: *Combustion and Flame* 92 (1993), S. 320–333. DOI: 10.1016/0010-2180(93)90043-3.
- [219] R. Puri, R. J. Santoro und K. C. Smyth. “Erratum”. In: *Combustion and Flame* 102 (1995), S. 226–228. DOI: 10.1016/0010-2180(95)00045-8.
- [220] R. Puri, R. J. Santoro und K. C. Smyth. “The oxidation of soot and carbon monoxide in hydrocarbon diffusion flames”. In: *Combustion and Flame* 97 (1994), S. 125–144. DOI: 10.1016/0010-2180(94)90001-9.
- [221] N. H. Qamar, Z. T. Alwahabi, Q. N. Chan, G. J. Nathan, D. Roekaerts und K. D. King. “Soot volume fraction in a piloted turbulent jet non-premixed flame of natural gas”. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 1339–1347. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.02.011.
- [222] “The Printing Ink Manual”. In: Hrsg. von R. H. Leach und R. J. Pierce. 1993.
- [223] A. Raj, G. R. da Silva und S. H. Chung. “Reaction mechanism for the free-edge oxidation of soot by O_2 ”. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 3423–3436. DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.06.004.
- [224] S. A. Rani, B. Pitts und P. S. Stewart. “Rapid Diffusion of Fluorescent Tracers into Staphylococcus epidermidis Biofilms Visualized by Time Lapse Microscopy”. In: *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 49 (2005), S. 728–732. DOI: 10.1128/aac.49.2.728-732.2005.

- [225] R. Ranjan, B. Muralidharan, Y. Nagaoka und S. Menon. “Subgrid-scale modeling of reaction-diffusion and scalar transport in turbulent premixed flames”. In: *Combustion Science and Technology* 188 (2016), S. 1496–1537. DOI: 10.1080/00102202.2016.1198336.
- [226] J. Réveillon und L. Vervisch. “Response of the dynamic LES model to heat release induced effects”. In: *Physics of Fluids* 8 (1996), S. 2248–2250. DOI: 10.1063/1.868999.
- [227] H. Richter, T. G. Benish, O. A. Mazyar, W. H. Green und J. B. Howard. “Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a nearly sooting premixed benzene flame”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2000), S. 2609–2618. DOI: 10.1016/s0082-0784(00)80679-7.
- [228] H. Richter, S. Granata, W. H. Green und J. B. Howard. “Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 1397–1405. DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.088.
- [229] S. Rigopoulos. “Population balance modelling of polydisperse particles in reactive flows”. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010), S. 412–443. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.12.001.
- [230] D. E. Rosner und J. J. Pykönen. “Bivariate moment simulation of coagulating and sintering nanoparticles in flames”. In: *AIChE Journal* 48 (2002), S. 476–491. DOI: 10.1002/aic.690480307.
- [231] P. Roth, O. Brandt und S. Von Gersum. “High temperature oxidation of suspended soot particles verified by CO and CO₂ measurements”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 23 (1990), S. 1485–1491. DOI: 10.1016/s0082-0784(06)80417-0.
- [232] S. Roux, G. Lartigue, T. Poinso, U. Meier und C. Bérat. “Studies of mean and unsteady flow in a swirled combustor using experiments, acoustic analysis, and large eddy simulations”. In: *Combustion and Flame* 141 (2005), S. 40–54. DOI: 10.1016/j.combustflame.2004.12.007.
- [233] S. P. Roy und D. C. Haworth. “A systematic comparison of detailed soot models and gas-phase chemical mechanisms in laminar premixed flames”. In: *Combustion Science and Technology* 188 (2016), S. 1021–1053. DOI: 10.1080/00102202.2016.1145117.
- [234] Y. Saad und M. H. Schultz. “GMRES: A Generalized Minimal Residual Algorithm for Solving Nonsymmetric Linear Systems”. In: *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* 7 (1986), S. 856–869. DOI: 10.1137/0907058.

-
- [235] M. Saffaripour, P. Zabeti, S. B. Dworkin, Q. Zhang, H. Guo, F. Liu, G. J. Smallwood und M. J. Thomson. “A numerical and experimental study of a laminar sooting coflow Jet-A1 diffusion flame”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), S. 601–608. DOI: 10.1016/j.proci.2010.06.068.
- [236] P. Sagaut. *Large eddy simulation for incompressible flows*. Springer, 2006.
- [237] C. Saggese, S. Ferrario, J. Camacho, A. Cuoci, A. Frassoldati, E. Ranzi, H. Wang und T. Faravelli. “Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame”. In: *Combustion and Flame* 162 (2015), S. 3356–3369. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.06.002.
- [238] C. B. Saji, C. Balaji und T. Sundararajan. “Investigation of soot transport and radiative heat transfer in an ethylene jet diffusion flame”. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51 (2008), S. 4287–4299. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.02.010.
- [239] N. E. Sánchez, A. Callejas, Á. Millera, R. Bilbao und M. U. Alzueta. “Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence”. In: *Energy* 43 (2012), S. 30–36.
- [240] N. E. Sánchez, A. Callejas, Á. Millera, R. Bilbao und M. U. Alzueta. “Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and soot formation in the pyrolysis of acetylene and ethylene: effect of the reaction temperature”. In: *Energy & Fuels* 26 (2012), S. 4823–4829. DOI: 10.1021/ef300749q.
- [241] R. J. Santoro, H. G. Semerjian und R. A. Dobbins. “Soot particle measurements in diffusion flames”. In: *Combustion and Flame* 51 (1983), S. 203–218. DOI: 10.1016/0010-2180(83)90099-8.
- [242] R. J. Santoro, T. T. Yeh, J. J. Horvath und H. G. Semerjian. “The transport and growth of soot particles in laminar diffusion flames”. In: *Combustion Science and Technology* 53 (1987), S. 89–115. DOI: 10.1080/00102208708947022.
- [243] H. Schlichting und K. Gersten. *Grenzschicht-Theorie*. Springer Verlag, 2006. DOI: 10.1007/978-3-662-07554-8.
- [244] B. Shahriari, M. J. Thomson und Dworkin S. “Development and validation of a partially coupled soot model for turbulent kerosene combustion in view of application to gas turbines”. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2015*. GT2015-43063. 1995. DOI: 10.1115/gt2015-43063.

- [245] J. Singh, R. I. A. Patterson, M. Kraft und H. Wang. “Numerical simulation and sensitivity analysis of detailed soot particle size distribution in laminar premixed ethylene flames”. In: *Combustion and Flame* 145 (2006), S. 117–127. DOI: 10.1016/j.combustflame.2005.11.003.
- [246] *Siperm Tridelta Bronze Matrix*. <http://www.siperm.com/ger/siperm-b.html>. (Besucht am 12.08.2016).
- [247] N. A. Slavinskaya und P. Frank. “A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames”. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 1705–1722. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.04.013.
- [248] N. A. Slavinskaya und O. J. Haidn. “Reduced chemical model for high pressure methane combustion with PAH formation”. In: *Proceedings of the 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting*. AIAA 2008-1012. 2008. DOI: 10.2514/6.2008-1012.
- [249] N. A. Slavinskaya, U. Riedel, S. B. Dworkin und M. J. Thomson. “Detailed numerical modeling of PAH formation and growth in non-premixed ethylene and ethane flames”. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 979–995. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.10.005.
- [250] N. Slavinskaya, A. Zizin, M. Braun-Unkhoff und C. Lenfers. “Skeletal mechanism for C_2H_4 combustion with PAH formation”. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2004: Power for Land, Sea and Air*. GT2008-43130. 2008, S. 855–865. DOI: 10.1115/gt2008-51168.
- [251] N. Slavinskaya et al. “Development of an Uncertainty Quantification Predictive Chemical Reaction Model for Syngas Combustion”. In: *Energy and Fuels* 31 (2017), S. 2274–2297. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02319.
- [252] J. Smagorinsky. “General circulation experiments with the primitive equations”. In: *Monthly Weather Review* 91.3 (1963), S. 99–164. DOI: 10.1175/1520-0493(1963)091<0099:gcewtp>2.3.co;2.
- [253] M. Smoluchowski. “Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen”. In: *Physikalische Zeitschrift* 17 (1916), S. 557–571, 585–599.
- [254] M. D. Smooke, M. B. Long, B. C. Connelly, M. B. Colket und R. J. Hall. “Soot formation in laminar diffusion flames”. In: *Combustion and Flame* 143 (2005), S. 613–628. DOI: 10.1016/j.combustflame.2005.08.028.

-
- [255] M. E. Spahr, R. Gilardi und D. Bonacchi. “Carbon Black for Electrically Conductive Polymer Applications”. In: *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Hrsg. von Sanjay Palsule. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, S. 1–26. ISBN: 978-3-642-37179-0. DOI: 10.1007/978-3-642-37179-0_32-2. URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_32-2.
- [256] O. Stein und A. Kempf. “LES of the Sydney swirl flame series: A study of vortex breakdown in isothermal and reacting flows”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007), S. 1755–1763. DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.255.
- [257] S. E. Stein und A. Fahr. “High-temperature stabilities of hydrocarbons”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 89 (1985), S. 3714–3725. DOI: 10.1021/j100263a027.
- [258] A. Steinbach. “Numerische Simulation der Rußbildung bei der Verbrennung komplexer Brennstoffe”. Diss. Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt, Universität Stuttgart, 2019.
- [259] S. A. Steinmetz, T. Fang und W. L. Roberts. “Soot particle size measurements in ethylene diffusion flames at elevated pressures”. In: *Combustion and Flame* 169 (2016), S. 85–93. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.02.034.
- [260] M. Stöhr, C. M. Arndt und W. Meier. “Transient effects of fuel-air mixing in a partially-premixed turbulent swirl flame”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015), S. 3327–3335. DOI: 10.1016/j.proci.2014.06.095.
- [261] M. Stöhr, I. Boxx, C. D. Carter und W. Meier. “Experimental study of vortex-flame interaction in a gas turbine model combustor”. In: *Combustion and Flame* 159 (2012), S. 2636–2649. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.03.020>.
- [262] P. A. Strakey und G. Eggenspieler. “Development and validation of a thickened flame modeling approach for large eddy simulation of premixed combustion”. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 132 (2010), S. 071501. DOI: 10.1115/jgt2009-60077.
- [263] N. Syred. “A review of oscillation mechanisms and the role of the precessing vortex core (PVC) in swirl combustion systems”. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 32.2 (2006), S. 93–161. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2005.10.002>.
- [264] L. Talbot. “Thermophoresis-A Review”. In: *Progress in Astronautics and Aeronautics*. American Institute of Aeronautics und Astronautics, Jan. 1981, S. 467–488. DOI: 10.2514/5.9781600865480.0467.0488.
- [265] C. L. Tien und S. C. Lee. “Flame radiation”. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 8 (1982), S. 41–59. DOI: 10.1016/0360-1285(82)90008-9.

- [266] *TNF Workshop, Radiation Models*. <http://www.sandia.gov/TNF/radiation.html>, accessed at September 6st, 2016.
- [267] M. Trautz. “Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von Cv-3/2R. Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser”. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 96 (1916), S. 1–28. DOI: 10.1002/zaac.19160960102.
- [268] W. Tsang und R. F. Hampson. “Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds”. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 15 (1986), S. 1087–1279. DOI: 10.1063/1.555759.
- [269] M. S. Tsurikov, K. P. Geigle, V. Krüger, Y. Schneider-Kühnle, W. Stricker, R. Lückerrath, R. Hadeff und M. Aigner. “Laser-based investigation of soot formation in laminar premixed flames at atmospheric and elevated pressures”. In: *Combustion Science and Technology* 177 (2005), S. 1835–1862. DOI: 10.1080/00102200590970212.
- [270] A. Veshkini, S. B. Dworkin und M. J. Thomson. “A soot particle surface reactivity model applied to a wide range of laminar ethylene/air flames”. In: *Combustion and Flame* 161 (2014), S. 3191–3200. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.05.024.
- [271] A. Veshkini, N. A. Eaves und M. J. Thomson. “Application of PAH-condensation reversibility in modeling soot growth in laminar premixed and nonpremixed flames”. In: *Combustion and Flame* 167 (2016), S. 335–352. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.02.024.
- [272] R. Vicquelin, B. Fiorina, S. Payet, N. Darabiha und O. Gicquel. “Coupling tabulated chemistry with compressible CFD solvers”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), S. 1481–1488. DOI: 10.1016/j.proci.2010.05.036.
- [273] P. A. Vlasov und J. Warnatz. “Detailed kinetic modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis behind shock waves”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2002), S. 2335–2341. DOI: 10.1016/s1540-7489(02)80284-x.
- [274] H. A. van der Vorst. “Bi-CGSTAB: A fast and smoothly converging variant of Bi-CG for the solution of nonsymmetric linear systems”. In: *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* 13 (1992), S. 631–644. DOI: 10.1137/0913035.
- [275] H. Wang. “Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011), S. 41–67. DOI: 10.1016/j.proci.2010.09.009.

-
- [276] H. B. Wang, N. Qin, M. B. Sun, H. Y. Wu und Z. G. Wang. “A hybrid LES (large eddy simulation)/assumed sub-grid PDF (probability density function) model for supersonic turbulent combustion”. In: *Science China Technological Sciences* 54 (2011), S. 2694–2707. DOI: 10.1007/s11431-011-4518-6.
- [277] H. Wang, D. X. Du, C. J. Sung und C. K. Law. “Experiments and numerical simulation on soot formation in opposed-jet ethylene diffusion flames”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 26 (1996), S. 2359–2368. DOI: 10.1016/s0082-0784(96)80065-8.
- [278] H. Wang, Z. Wang, M. Sun und N. Qin. “Combustion characteristics in a supersonic combustor with hydrogen injection upstream of cavity flameholder”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), S. 2073–2082. DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.049.
- [279] H. Wang, Z. Wang, M. Sun und N. Qin. “Large eddy simulation of a hydrogen-fueled scramjet combustor with dual cavity”. In: *Acta Astronautica* 108 (2015), S. 119–128. DOI: 10.1016/j.actaastro.2014.12.008.
- [280] R. Wang und P. Cadman. “Soot and PAH production from spray combustion of different hydrocarbons behind reflected shock waves”. In: *Combustion and Flame* 112 (1998), S. 359–370. DOI: 10.1016/s0010-2180(97)00134-x.
- [281] A. Wick, F. Priesack und H. Pitsch. “Large-eddy simulation and detailed modeling of soot evolution in a model aero engine combustor”. In: *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2017: Power for Land, Sea and Air*. GT2017-63293. 2017.
- [282] I. T. Woods und B. S. Haynes. “Soot surface growth at active sites”. In: *Combustion and Flame* 85 (1991), S. 532–525. DOI: 10.1016/0010-2180(91)90156-6.
- [283] F. Xu, A. M. El-Leathy, C. H. Kim und G. M. Faeth. “Soot surface oxidation in hydrocarbon/air diffusion flames at atmospheric pressure”. In: *Combustion and Flame* 132 (2003), S. 43–57.
- [284] F. Xu, P. B. Sunderland und G. M. Faeth. “Soot Formation in Laminar premixed ethylene/air flames at atmospheric pressure”. In: *Combustion and Flame* 108 (1997), S. 471–493. DOI: 10.1016/s0010-2180(96)00200-3.
- [285] Y. Xuan und G. Blanquart. “A flamelet-based a priori analysis of the chemistry tabulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in non-premixed flames”. In: *Combustion and Flame* 161 (2014), S. 1516–1525. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.11.022.

- [286] Y. Xuan und G. Blanquart. “Two-dimensional flow effects on soot formation in laminar premixed flames”. In: *Combustion and Flame* 166 (2016), S. 113–124. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.01.007.
- [287] C. S. Yoo, R. Sankaran und J. H. Chen. “Three-dimensional direct numerical simulation of a turbulent lifted hydrogen jet flame in heated coflow: flame stabilization and structure”. In: *Journal of Fluid Mechanics* 640 (2009), S. 453–481. DOI: 10.1017/s0022112009991388.
- [288] Y. Yoshihara, A. Kazakov, H. Wang und M. Frenklach. “Reduced mechanism of soot formation - application to natural gas-fueled diesel combustion”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 25 (1994), S. 941–948. DOI: 10.1016/s0082-0784(06)80730-7.
- [289] J. Yu, R. Sumathi und W. H. Green Jr. “Accurate and efficient method for predicting thermochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons - bond-centered group additivity”. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 12685–12700. DOI: 10.1021/ja048333+.
- [290] B. Zamuner und F. Dupoirieux. “Numerical simulation of soot formation in a turbulent flame with a Monte-Carlo PDF approach and detailed chemistry”. In: *Combustion Science and Technology* 158 (2000), S. 407–438. DOI: 10.1080/00102200008947343.
- [291] H. Zhang, A. Garmory, D. E. Cavaliere und E. Mastorakos. “Large eddy simulation/conditional moment closure modeling of swirl-stabilized non-premixed flames with local extinction”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015), S. 1167–1174. DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.052.
- [292] L. Zhang, J. Y. Choi und V. Yang. “Supersonic combustion and flame stabilization of coflow ethylene and air with splitter plate”. In: *Journal of Propulsion and Power* 31 (2015), S. 1242–1255. DOI: 10.2514/1.b35740.
- [293] M. Zhang, Z. Hu und P. Liu. “Large-eddy simulation of kerosene spray combustion in a model scramjet chamber”. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part G: Journal of Aerospace Engineering* 224 (2010), S. 940–960.
- [294] Q. Zhang, M. J. Thomson, H. Guo, F. Liu und G. J. Smallwood. “A numerical study of soot aggregate formation in a laminar coflow diffusion flame”. In: *Combustion and Flame* 156 (2009), S. 697–705. DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.10.022.
- [295] B. Zhao, Z. Yang, Z. Li, M. V. Johnsten und H. Wang. “Particle size distribution function of incipient soot in laminar premixed ethylene flames: effect of flame temperature”. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), S. 1441–1448. DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.104.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Christian Eberle
Geburtsdatum	5. November 1983
Geburtsort	Friedrichshafen
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Schulausbildung

1990-1994	Ludwig-Dürr-Schule Friedrichshafen
1994-2000	Karl-Maybach-Gymnasium Friedrichshafen
2000-2003	Claude-Dornier-Schule Friedrichshafen (Technisches Gymnasium)

Wehrdienst

2003-2004	Wehrdienst, Sonthofen
-----------	-----------------------

Studium

2004-2011	Universität Stuttgart
2007-2007	Fachpraktikum bei der MTU Friedrichshafen GmbH
2008-2008	Auslandssemester, University of Adelaide (Australien)

Berufliche Tätigkeit

2011-2017	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am DLR-Institut für Verbrennungstechnik mit Möglichkeit zur Promotion an der Universität Stuttgart
seit 2017	Data Scientist bei der Hilti Befestigungstechnik AG in Buchs (CH)